

Міністерство освіти і науки України  
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»

*Курта Сергій Андрійович*  
*Курганський Володимир Сергійович*

# **Хімія і технологія високомолекулярних сполук**

**Навчальний посібник**

Третє, доповнене видання

*Авторські права захищені свідоцтвом про реєстрацію авторського права на твір № 25395, від 20.08.2008 р. державний департамент інтелектуальної власності МОН України*

Івано-Франківськ

2006

УДК 678.01: 678.07. 541.6 (075.8);

ББК 35.71. ; 35.710.;

Рекомендовано вченою радою Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника (протокол № 4 від 29.12. 2009 року).

**Рецензенти:** доктор технічних наук, професор **Едвін Макаревич** – завідувач кафедри захисних покриттів факультету хімічних технологій Технологічно-природничого університету імені Я. і Є. Снядецьких, м. Бидгощ, Польща;

доктор хімічних наук **Токарєв Віктор Сергійович**, професор кафедри органічної хімії, старший науковий співробітник університету «Львівська Політехніка», м. Львів, Україна;

доктор хімічних наук, академік АТН України **Миронюк Іван Федорович**, завідувач кафедри органічної і аналітичної хімії, проректор Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, м.Івано-Франківськ, Україна.

### **Курта С.А., Курганський В.С.**

Хімія і технологія високомолекулярних сполук. Навчальний посібник. Курта С.А., Курганський В.С. – Івано-Франківськ: Видавництво «Плай» ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2010. – 291 с., 42 рис., 24 табл., 35 літ. найм. ISBN 966-640-164-9. Третє, доповнене видання. Свідectво про реєстрацію авторського права на твір в Україні, № 25394 від 20.08.2008 р.

Навчальний посібник з курсу хімії і технології високомолекулярних сполук присвячений вивченню умов синтезу та властивостей високомолекулярних сполук полімерів і виробів з них. У посібнику на сучасному рівні викладені фундаментальні основи фізико-хімії полімерів, описані методи їх синтезу шляхом полімеризації, поліконденсації та полімераналогічних перетворень. Охарактеризовані основні типи полімерів, їх класифікація та способи переробки високомолекулярних сполук. Наведені фізико-механічні властивості полімерів і сфери їх використання в промисловості, сільському господарстві і побуті. Особлива увага приділена галогеновмісним полімерам. Подані також теоретичні і практичні завдання для самоконтролю. Посібник рекомендується для студентів вищих навчальних закладів спеціальностей хімія і хімічна технологія.

Ключові слова: високомолекулярний, сполуки, полімер, каучук, спосіб, полімеризація, поліконденсація, полімераналогічний, кінетика, вільно-радикальний, механізм, фізико-механіка, властивості, термостабільність, термостійкість, молекулярна маса, морфологія, використання.

**Kurta S.A., Kurgansky V.S.** Chemistry and technology of high molecular matters. Textbook. Precarpathian National Vasyl Stefanyk University, Department of organic and analytical chemistry of the Institute of Natural Sciences. – Ivano-Frankivsk, 2010. – 165 p.

Work is a manuscript which consists of neat, analyzed and classified materials for educational-methodical textbook on the course of chemistry and technology of high molecular matters. It is devoted to the synthesis and study of properties of high molecular matters - polymers, rubbers and wares made of them. In this textbook the fundamental bases of physical-chemistry of polymers are given briefly but based on the modern material, the methods of their synthesis by polymerization, polycondensation and polymer analogical transformations are described. The types of polymers, their classification, methods of polymerization and terms of practical realization of synthesis of high molecular matters are explained. The physical-mechanical properties of polymers are given, the molecular mass and molecular-mass distributing and other descriptions of high molecular matters and sphere of their use in industry, agriculture and in the way of life are written.

Key words: high molecular connections, polymer, rubber, polymerization, polycondensation, polymer analogical transformations, free-radical polymerization, physical-mechanical properties, term stable polymer, termoplast polymer, reactoplast polymer

ISBN 966-640-164-9

© Курта С.А. 2006 Друкується відповідно до рішення вченої ради Інституту природничих наук

Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника (протокол №3 від 26 січня 2006 року)

© Видавництво “Плай” ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2006

## ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА .....	7
Умовні позначення, символи, скорочення.....	9
ЧАСТИНА I. ХІМІЯ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК.....	11
РОЗДІЛ 1. Основні відмінності між високомолекулярними (ВМС) і низькомолекулярними сполуками.....	11
1.1. Вплив міжмолекулярних сил на властивості ВМС .....	12
Розділ 2. Типи полімерів та їх класифікація.....	15
2.1. Мономери – вихідні продукти синтезу ВМС.....	20
РОЗДІЛ 3. Структурна форма полімерних молекул.....	23
РОЗДІЛ 4. Молекулярна маса ВМС .....	25
4.1. Середньочислова молекулярна маса (М <sub>ч</sub> ).....	26
4.2. Середньомасова молекулярна маса (М <sub>м</sub> ).....	26
4.3. Середньов'язкісна молекулярна маса (М <sub>в</sub> ).....	28
РОЗДІЛ 5. Механізми полімеризації та способи синтезу ВМС .....	30
5.1. Механізм радикальної полімеризації.....	30
5.2. Швидкість радикальної полімеризації.....	38
5.3. Радикальна співполімеризація.....	41
5.4. Іонна полімеризація .....	44
5.5. Координаційна полімеризація і стереорегулярні полімери.....	50
5.6. Полімеризація з розкриттям циклу .....	52
5.7. Циклічні ефіри.....	55
5.9. Полімеризація бутадієну -1,3.....	62
РОЗДІЛ 6. Фізичний стан, морфологія полімерів.....	68
6.1. Теплові переходи в полімерах .....	70
6.2. Механічні властивості ВМС .....	73
6.3. Властивості стереорегулярних полімерів.....	76

6.4. Аналіз стереорегулярності .....	78
РОЗДІЛ 7. Технологічні методи здійснення процесу полімеризації .....	83
7.1. Полімеризація в блоці або масі.....	83
7.1.1. Полімеризація в розчині .....	82
7.2. Емульсійна полімеризація.....	84
7.3. Суспензійна полімеризація .....	88
7.4. Полімеризація на каталізаторах Циглера–Натта .....	90
7.5. Одержання ВМС методом полімеризаційного наповнення .....	97
7.5.1. Полімеризаційне наповнення ПВХ.....	98
РОЗДІЛ 8. Поліконденсація .....	103
8.1. Кінетика й механізм поліконденсації .....	105
8.2. Реакції циклізації під час лінійної поліконденсації.....	110
8.3. Регулювання молекулярної маси полімеру.....	113
8.4. Молекулярно-масовий розподіл у лінійній поліконденсації.....	114
8.5. Синтез поліефірів, поліамідів, поліуретанів, полісилоксанів методом поліконденсації.....	117
8.6. Тривимірна поліконденсація .....	125
8.7. Стереохімія полімеризації і поліконденсації .....	128
8.8. Стереοізомери.....	137
ЧАСТИНА II. ТЕХНОЛОГІЯ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК .....	139
РОЗДІЛ 9. Властивості та технологія синтезу найважливіших синтетичних і природніх полімерів.....	139
9.1. Поліетилен (ПЕ ) .....	139
9.2. Поліпропілен (ПП).....	141
9.2.1. Полістирол (ПСт).....	140
9.3. Полівінілхлорид (ПВХ) і полівініліденхлорид (ПВДХ) .....	142
9.3.1. Технологія виробництва полівінілхлориду в масі.....	144

9.3.2. Технологія виробництва полівінілхлориду в суспензії.....	145
9.3.3. Технологія виробництва ПВХ в емульсії.....	150
9.3.4. Технологія виробництва жорсткого полівінілхлориду.....	152
9.3.5. Технологія виробництва м'якого полівінілхлориду.....	154
9.3.6. Технологія виробництва пінополівінілхлориду.....	156
9.3.7. Властивості та застосування жорсткого ПВХ.....	159
9.3.8. Властивості та застосування м'якого ПВХ.....	161
9.3.9. Властивості та застосування хлорованого ПВХ.....	164
9.3.10. Технологія виробництва, властивості та застосування ПВДХ..	165
9.4. Політетрафторетилен (тефлон, фторопласт-4) .....	168
9.4.1. Технологія виробництва політетрафторетилену та співполімерів тетрафторетилену в суспензії та емульсії.....	173
9.4.3. Технологія виробництва полівінілфториду та співполімерів вінілфториду в емульсії.....	174
9.4.4. Технологія виробництва полівініліденфториду та співполімерів вініліденфториду в суспензії.....	175
9.5. Полівінілацетат (ПВА) і акрилати.....	179
9.6. Поліакрилонітрил і його похідні .....	181
9.7. Полімери бутадієну і його похідних .....	181
9.8. Амінопласти.....	182
9.9. Поліефірні полімери .....	184
9.10. Епоксидні смоли.....	187
9.11. Ізопренові і хлоропренові каучуки.....	188
9.12. Поліорганосилоксани .....	213
9.13. Полімери природнього походження .....	215
9.14. Поліуретани .....	217
9.15. Поліакрилати .....	218
РОЗДІЛ 10. Хімічні перетворення полімерів .....	220
10.1. Полімераналогічні перетворення .....	223

10.2. Хімічні реакції полімерів .....	225
10.3 Затвердження ненасичених складних полієфірів.....	228
10.4. Вулканізація сіркою.....	231
10.5. Зшивання поліолефінів і полісилоксанів.....	233
10.6. Реакції для полівінілацетату .....	238
10.7. Привиті полімери .....	239
10.7.1 Хлорсульфований поліетилен.....	244
10.7.2. Хлорований полівінілхлорид.....	253
10.7.3. Хлорований поліетилен.....	258
10.7.4. Хлорбутилкаучук.....	266
РОЗДІЛ 11. Полімеризація неорганічних або елементоорганічних мономерів .....	269
РОЗДІЛ 12. Теоретичні питання для самоконтролю з курсу “Хімія і технологія ВМС” .....	276
12.1. Типові завдання і приклади з курсу “Хімія і технологія ВМС” .....	280
ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК .....	286
БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК .....	28690

## ПЕРЕДМОВА

Хімія і технологія полімерів на сучасному етапі розвитку науки і техніки є однією з найбільших їх галузей промисловості. Величезна кількість науковців працює у сфері синтезу, дослідження властивостей і переробки полімерів. Це пов'язано з тим, що сьогодні полімери широко ввійшли в життя людини, а хіміки навчилися синтезувати високомолекулярні сполуки (ВМС) з наперед заданими властивостями.

Природні ВМС складають основну частину маси живої матерії. До них належать целюлоза, лігнін, крохмаль, білки, нуклеїнові кислоти. Було встановлено, що ці речовини, а також інші важливі природні речовини (каучук, смоли, натуральні волокна), утворені молекулами гігантами – макромолекулами. Ці речовини одержали загальну назву – високомолекулярні сполуки (ВМС).

Хімічна галузь, як і наука з хімії ВМС, розвивалась складним шляхом дослідження і встановлення структури природних біополімерів, а потім – пошуками синтетичних замінників цих матеріалів. Виникли нові галузі промисловості (синтетичний каучук, штучні волокна, лаки і фарби, будівельні матеріали), були синтезовані нові за властивостями ВМС і виникла галузь синтезу пластичних мас, елементорганічних ВМС, полімерних волокон, що дають матеріали з властивостями, яких не існує в природі.

Таким чином ми поділяємо ВМС на природні і синтетичні сполуки. Це речовини, які складаються з макромолекул, утворених приєднанням великого числа малих молекул мономерів одна до одної. Вихідні сполуки, які в комбінації утворюють макромолекулу, називають мономерами, а реакції утворення ВМС – полімеризацією і поліконденсацією.

У макромолекулах ВМС можуть міститися сотні, тисячі, десятки тисяч і більше молекул мономерного ланцюга. Молекулярна маса (ММ) полімерів може досягати декількох мільйонів. Однак більшість полімерів, що знайшли практичне застосування, мають ММ – 5000–200000.

Перше видання приведенного посібника у 2006 р. (132 с.) пройшло апробацію, як навчальний посібник для студентів-хіміків з вивчення університетського курсу «Високомолекулярні сполуки» за спеціальністю 8.070301 – «Хімія» в Прикарпатському національному університеті імені Василя Стефаника.

Друге в 2009р. та третє в 2016р., видання навчального посібника «Хімія і технологія ВМС» (291 с.) доповнене інформацією про хімічні властивості та технологію синтезу найважливіших видів синтетичних і природніх полімерів. Особлива увага приділена способам синтезу та переробки галогеновмісних полімерів: полівінілхлориду, полівініліденхлориду, хлоропренового каучуку та фторопластам з посиланнями на додаткові 17 публікацій самих авторів, які являються практичними фахівцями в цій галузі. Для цих полімерів наведені технологічні схеми з їх синтезу та переробки в готові вироби, а також використання останніх у різних галузях промисловості та побуті. В кінці книги додатково наведені теоретичні та практичні завдання для самоконтролю з хімії і технології полімерів. Крім цього авторами, для більш ефективної роботи з підручником, додатково наведений список позначень символів і скорочень та предметний показчик усіх найбільш використовуваних назв ВМС і термінів з хімії і технології полімерів з посиланням на сторінки, де вони згадуються.

Автори вдячні всім рецензентам і працівникам кафедри органічної і аналітичної хімії Інституту природничих наук Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника за допомогу в доопрацюванні та доповненні навчального посібника.

## УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ, СИМВОЛИ, СКОРОЧЕННЯ

- ВА – вінілацетат;  
ВДФ – вініліденфторид;  
ВДХ – вініліденхлорид;  
ВМС – високомолекулярні сполуки;  
ВФ – вінілфторид;  
ВХ – вінілхлорид;  
ГДК – гранично допустима концентрація;  
ГФП – гексафторпропілен;  
ГФХЕ – гексафторхлоретилен;  
ДБС – дібутилсебацінат;  
ДБФ – дібутилфталат;  
ДВП – дерево-волокниста плита;  
Денка-хлоропрен А-90, Денка-хлоропрен М-120, Денка-хлоропрен М-40,  
Денка-хлоропрен S-40 – марки хлоропренового каучуку;  
ДОС – діоктилсебацінат;  
ДОФ – діоктифталат;  
ДСП – дерев'яно-стружкова плита;  
ЕП – емульсійна полімеризація;  
ККМ – критична концентрація міцело утворення;  
КФС – карбамідо-формальдегідна смола;  
ММ – молекулярна маса;  
ММА – метилметакрилат;  
ММР – молекулярно-масовий розподіл;  
Найрит КР; Найрит СР Найрит Р; Найрит МП; Найрит НТ; Найрит СТС;  
Неопрен АД; Неопрен АС; Неопрен GN-A; Неопрен W; Неопрен WM; Неопрен  
WRT; Неопрен WX Байпрен GRT – марки хлоропренового каучуку;  
НМС – низькомолекулярні сполуки;  
ПАР – поверхнево активні речовини;  
ПВА – полівінілацетат;  
ПВДФ – полівініліденфторид;

ПВДХ – полівініліденхлорид;

ПВФ – полівінілфторид;

ПВХ – полівінілхлорид;

ПВХ-ЕП-7002А, ПВХ-ЕП-6602А, ПВХ-Е54, ПВХ-Е74, ПВХ-С47; ПВХ -С74 – марки емульсійного і суспензійного полівінілхлориду;

ПЕ – поліетилен;

ПЕВТ – поліетилен високого тиску;

ПЕНТ – поліетилен низького тиску;

ПЕСТ – поліетилен середнього тиску;

ПП – поліпропілен;

ПСт – полістирол;

ПТФЕ – політетрафторетилен;

ПТФХЕ – політетрафторхлоретилен;

СК – синтетичний каучук;

СКБ – синтетичний каучук бутадієновий;

СКБС – синтетичний каучук бутадієнстирольний;

СКБСН – синтетичний каучук бутадієнстирольний нітрильний;

СКЕП – синтетичний каучук етилпропіленовий;

СКН – синтетичний каучук нітрильний;

ТКФ – трикрезилфосфат;

ТФХЕ – тетрафторхлоретилен;

ТФЕ – тетрафторетилен;

ХК – хлоропреновий каучук;

ЯМР – ядерно-магнітний резонанс.

## ЧАСТИНА I. ХІМІЯ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК

### РОЗДІЛ 1. Основні відмінності між високомолекулярними (ВМС) і низькомолекулярними сполуками (НМС)

З огляду на хімічну класифікацію немає принципової відмінності між ВМС і НМС. Особливі властивості ВМС є наслідком великої молекулярної маси (ММ) і розмірів молекул. Наприклад, НМС:  $CH_2 = CHCl$  – вінілхлорид; ВМС:  $(-CH_2 - CHCl)_n$  – полівінілхлорид. Наведемо основні відмінності.

Розчини ВМС, навіть розведені, мають дуже велику в'язкість, значно більшу, ніж концентровані розчини НМС.

ВМС розчиняються значно повільніше, з попереднім набуханням. ВМС розчиняються гірше, ніж НМС, і коло розчинників обмежене.

Відомі методи очищення (перегонка, перекристалізація) не можна застосовувати до ВМС.

Поняття “хімічно чиста” речовина має відносне значення для ВМС, оскільки макромолекули різняться довжиною ланцюга й мають залишки НМС (ініціатори, емульгатори, розчинники).

ВМС відрізняються особливими фізико-механічними властивостями: еластичністю, релаксацією, зворотною деформацією, пружністю.

Характер протікання хімічних реакцій із ВМС:

- ВМС, як правило, реагують повільніше, ніж НМС;
- у ВМС часто процеси приєднання й заміщення не йдуть до кінця;
- ВМС здатні змінювати властивості під час дії невеликих кількостей реагентів.

## 1.1. Вплив міжмолекулярних сил на властивості ВМС

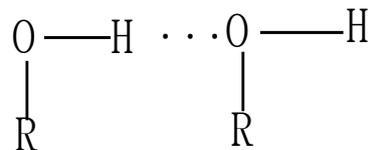
Молекули ВМС ніколи не бувають ізольовані, а завжди перебувають у взаємодії з іншими молекулами. Тому важливо знати не тільки характер валентних зв'язків, а й природу міжмолекулярної взаємодії.

Міжмолекулярні сили, як і звичайні валентні, мають електричну природу, але не викликають переходів або значних зміщень електронів. Міжмолекулярні сили полярних молекул зумовлені взаємодією диполів сусідніх молекул, що призводять до взаємної орієнтації. Орієнтаційний ефект (диполь-дипольна взаємодія) тим більший, чим більший дипольний момент молекули. Молекула, що має постійний дипольний момент, здатна притягувати неполярні молекули в результаті поляризації й утворення у зв'язку з цим індукованих диполів (індукційний ефект). До міжмолекулярних сил належать також квантово-механічний ефект притягання, викликаний взаємодією миттєвих диполів, що виникають у будь-яких молекулах унаслідок того, що електрон міститься на деякій відстані від ядра (дисперсійний ефект). Постійний рух електрона призводить до постійної зміни миттєвого диполя, але за будь-якого взаємного розміщення ядер і електронів у атомі виникають протилежно заряджені полюси, що зумовлюють міжмолекулярне притягання.

Дисперсійні сили, на відміну від орієнтаційних, не залежать від температури. Вони тим більші, чим більша кількість електронів, особливо валентних, віддалених від ядра, тобто чим більша константа іонізації і поляризованість молекули. Орієнтаційний ефект під дією тепла слабне, бо диполь-дипольна орієнтація розладнується від теплового руху.

Міжмолекулярні сили слабші від звичайних (валентних) приблизно в 100 разів. У зв'язку з тим, що енергія притягання обернено пропорційна 6-му ступеню міжмолекулярної відстані, дія міжмолекулярних сил швидко зменшується в разі віддалення молекул. Проте в разі збільшення ММ сумарний ефект міжмолекулярних сил може бути досить відчутним, бо кожен атом є його джерелом. У ВМС сумарний ефект міжмолекулярних сил може бути більшим від величини валентних сил.[1]

На властивості деяких ВМС сильний вплив має водневий зв'язок. Він трапляється в молекулах, де водень безпосередньо зв'язаний із киснем чи азотом у вигляді груп  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ . При цьому виникають так звані “водневі містки”:



Величина енергії водневого зв'язку приблизно 5 ккал/моль.

Властивості ВМС тісно зв'язані з величиною енергії міжмолекулярної взаємодії (набухання, механічні властивості, висока в'язкість розчинів). Це є однією з найважливіших особливостей і причин відмінності між ВМС і НМС.

Про величину сил міжмолекулярної взаємодії можна судити за енергією когезії (сила зчеплення) – повною енергією, необхідною для видалення молекули з рідкого або твердого агрегатного середовища. Вона приблизно дорівнює теплоті випаровування або сублімації. Зі збільшенням ММ енергія когезії збільшується, і коли вона перевищує енергію хімічного зв'язку, то речовина в результаті нагрівання розкладається без випаровування.

Найміцніші зв'язки утворюються між молекулами, які здатні формувати водневі зв'язки, або між молекулами з високою полярністю. Наявність подвійного зв'язку, що легко поляризується, збільшує силу зчеплення. Електронегативні атоми О, Сl, N збільшують орієнтаційний ефект і посилюють зчеплення. Воно ще більше зростає в разі підсилення енергії диполів водневими зв'язками ( $\text{OH}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{CONH}_2$ ).

Заміна атома Н на групу  $-\text{CH}_3$  ( $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COOCH}_3$ ) знову збільшує енергію когезії. На практиці подібні реакції заміщення використовують для регулювання міжмолекулярної взаємодії й зміни властивостей ВМС – розчинності, температури плавлення.

## Величина молекулярної когезії для деяких груп

Група	Сила зчеплення, ккал/моль	Група	Сила зчеплення, ккал/моль
$-CH_2-$	990	$-NH_2-$	3530
$=CH_2$	1780	$-OON-$	8970
$-C=O$	4270	$-CO-NH_2-$	16200
$-Cl$	3400	$COOCH_3$	5600
$-OH$	7250		

Міжмолекулярна взаємодія максимально виявляється за умови впорядкованого розташування макромолекул у разі:  
 паралельності ланцюгів;  
 регулярності розташування функціональних груп;  
 компактності упаковки (розпушення структури полімеру зменшує взаємодію).

## РОЗДІЛ 2. ТИПИ ПОЛІМЕРІВ ТА ЇХ КЛАСИФІКАЦІЯ

До ВМС прийнято зараховувати речовини з  $MM > 5000$ , а до НМС – з  $MM < 500$ . Речовини з проміжною  $MM$  називають олігомерами (з грец. *оліго* – небагато, *мерос* – частина). ВМС класифікують залежно від походження на природні, штучні й синтетичні. Штучні ВМС мають природну основу, що змінена під час хімічних перетворень. Синтетичні полімери, у свою чергу, поділяються залежно від способу одержання на полімеризаційні та поліконденсаційні ВМС, а також співполімери. Сюди також належать привиті й модифіковані полімери, одержані шляхом полімераналогічних перетворень готових ВМС. Карозерс 1929 року поділив полімери на поліконденсаційні і полімеризаційні за типом реакції їх утворення. ВМС належать до поліконденсаційних полімерів, якщо:

а) у результаті його синтезу виділяється низькомолекулярна речовина – вода,  $HCl$ ;

б) в основному полімерному ланцюгу наявні функціональні групи.

### Приклади реакцій поліконденсації

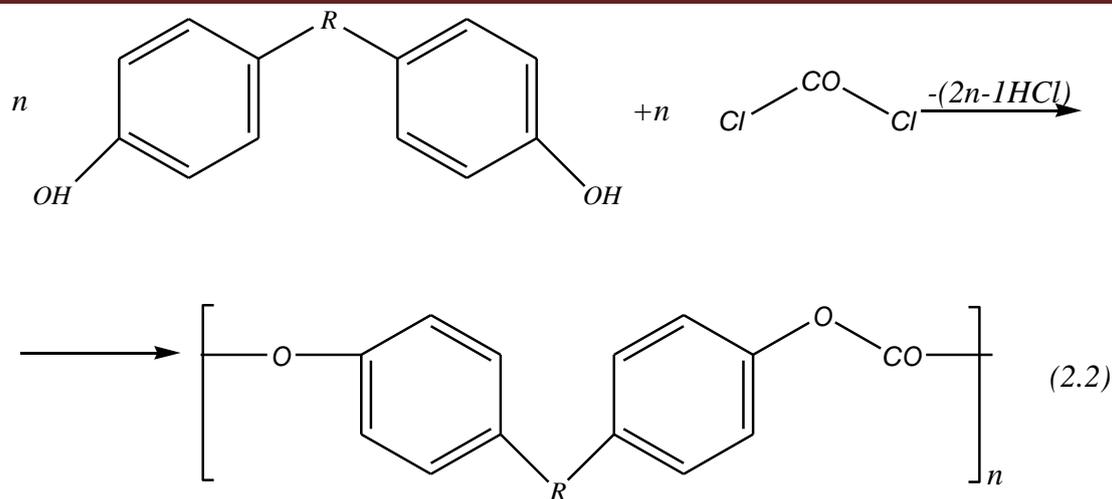
а) утворення поліамідів:



$(-CO-NH-R-)$  – елементарна ланка – група, що повторюється.

Якщо  $R = (CH_2)_6$  – гексаметилендіамін,  $R_1 = (CH_2)_4$  – адипінова кислота, то в наведеному прикладі утворюється найлон – 6,6.

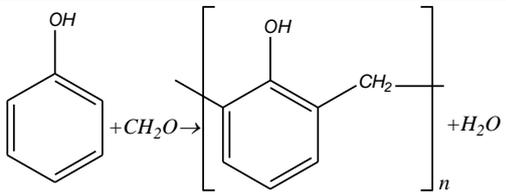
б) утворення полікарбонатів:



в) утворення поліуретанів (без виділення низькомолекулярної речовини НМС):  $n\text{HO}-\text{R}-\text{OH} + n\text{OCN}-\text{R}_1-\text{NCO} \rightarrow \text{-(R-O-CO-NH-R}_1\text{-NH-CO-O-)}_n$  (2.3)

Таблиця 2.1.

## Типові конденсаційні полімери

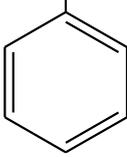
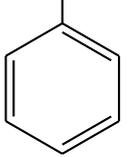
Полімер	Характерний зв'язок	Реакція утворення
Поліамід Білок, вовна	$-\text{CO}-\text{NH}-$	$\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2-\text{HOOC}+\text{R}_1+\text{COOH} \rightarrow \text{-(NH-R-NH-CO-R}_1\text{-CO-)}_n+\text{H}_2\text{O};$ $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2+\text{ClOC}-\text{R}_1-\text{COCl} \rightarrow \text{-(NH-R-NH-CO-R}_1\text{-CO-)}_n+\text{HCl}$ $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{COOH} \rightarrow \text{-(NH-R-CO-)}_n+\text{H}_2\text{O}$
Складний поліефір	$-\text{CO}-\text{O}-$	$\text{HO}-\text{R}-\text{OH}+\text{HOOC}-\text{R}_1-\text{COOH} \rightarrow \text{-(O-R-O-CO-R}_1\text{-CO-)}_n+\text{H}_2\text{O}$
Поліуретан	$-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-$	$\text{HO}-\text{R}-\text{OH}+\text{OCN}-\text{R}_1-\text{NCO} \rightarrow \text{-(OR-OCO-NH-R}_1\text{-NH-CO-)}_n$
Фенолоформальдегідний	$-\text{Ar}-\text{CH}_2-$	
Сечовиноформальдегідний	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-$	$\text{NH}_2-\text{CO}-\text{NH}_2+\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{-(NH-CO-NH-CH}_2\text{-)}_n+\text{H}_2\text{O}$
Полісилоксан	$-\text{Si}-\text{O}-$	$\text{HO}-\text{SiR}_2-\text{OH} \rightarrow \text{-(SiR}_2\text{-O-)}_n+\text{H}_2\text{O}$

До полімеризаційних належать полімери, утворені внаслідок приєднання молекул мономера без виділення побічних НМС. На відміну від конденсаційних полімерів у полімеризаційних елементарний склад полімеру й мономера однаковий. Головні представники полімеризаційних (адитивних) ВМС – полімери вінільних мономерів. У результаті взаємодії таких мономерів подвійний зв'язок перетворюється в насичений за схемою:



Таблиця 2.2.

## Типові полімеризаційні ВМС

Полімер	Мономер	Елементарна ланка
Поліетилен	$CH_2 = CH_2$	$(-CH_2 - CH_2-)_n$
Полістирол	$H_2C = \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{CH}$ 	$-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{CH_2 - \overset{H}{C}}-$ 
Полівінілхлорид	$CH_2 = CHCl$	$-CH_2 - CHCl -$
Поліізобутилен	$\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ H_2C = C \\   \\ CH_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ -CH_2 - C - \\   \\ CH_3 \end{array}$
Поліакрилонітрил	$\begin{array}{c} H_2C = CH \\   \\ CN \end{array}$	$\begin{array}{c} H_2 \quad H \\   \quad   \\ -C - C - \\   \\ CN \end{array}$
Поліметилметакрилат	$\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ H_2C = C \\   \\ COOCH_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ -C - CH - \\   \\ COOCH_3 \end{array}$

Полівінілацетат	$\begin{array}{c} H_2C=CH \\   \\ OCOCH_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} H \\   \\ \text{---}H_2C\text{---}C\text{---} \\   \\ OCOCH_3 \end{array}$
Полівініліденхлорид	$CH_2 = CHCl_2$	$\begin{array}{c} Cl \\   \\ \text{---}C\text{---}C\text{---} \\   \\ Cl \end{array}$
Політетрафторетилен	$CF_2 = CF_2$	$\begin{array}{c} F \quad F \\   \quad   \\ \text{---}C\text{---}C\text{---} \\   \quad   \\ F \quad F \end{array}$
Поліізопрен	$\begin{array}{c} H_2C=C\text{---}C=CH_2 \\   \quad   \\ \quad CH_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} H_2 \quad H_2 \\   \quad   \\ \text{---}C\text{---}C=C\text{---}C\text{---} \\   \quad   \\ \quad CH_3 \end{array}$

Співполімери – ВМС, що містять два або три типи елементарних ланок. З допомогою співполімеризації можна в широкому діапазоні змінювати властивості полімеру, синтезувати ВМС із заздалегідь заданими властивостями.

Номенклатура:

полімеризаційні і поліконденсаційні ВМС, синтезовані з одного мономера, називають, як правило, за назвою мономера з префіксом полі-, наприклад полівінілхлорид ПВХ;

співполімери – з префіксом співполімер стиролу й ПВХ;

конденсаційні полімери з двох мономерів за їх хімічною назвою двох мономерів з префіксом полі-: поліетиленглікольтерефталат [2].

Таблиця 2.3.

### Типові співполімери

Співполімер	Мономери	Елементарна ланка
Синтетичний каучук бутадієн-стирольний (СКБС)	Бутадієн, стирол	$\begin{array}{c} H_2 \quad H \\   \quad   \\ \text{---}C\text{---}C=CH\text{---}C\text{---}C\text{---} \\   \quad   \\ \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ 



## 2.1. Мономери – вихідні продукти синтезу ВМС

Синтез будь-якого полімеру складається з двох етапів – одержання мономера й перетворення його в полімер.

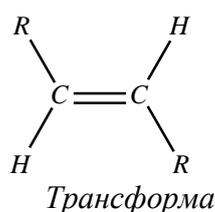
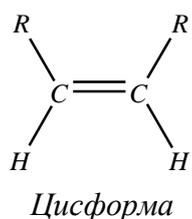
Мономери – це НМС, які під час взаємодії здатні утворювати макромолекули ВМС. Для реалізації реакції полімеризації молекула мономера повинна мати кратні-ненасичені зв'язки, нестійкий цикл або не менше двох реакційноздатних функціональних груп.

Найбільш важливими видами сировини для виробництва мономерів є нафта, природні й попутні гази та продукти їх первинної перегонки (вони дають найбільш чисті сполуки). Менше значення мають продукти сухої перегонки кам'яного вугілля й деяких інших видів твердого палива (торф, сланці). Етилен, пропілен, бутилен одержують безпосередньо з фракцій нафти з допомогою піролізу або каталітичного дегідрування. Вони можуть безпосередньо використовуватись для одержання полімерів, оскільки мають подвійні зв'язки ( $CH_2 = CH_2$ ;  $CH_3 - CH = CH_2$ ;  $CH_2 = CH - CH_2 - CH_3$ ), або можуть перероблятися в інші мономери.

З допомогою каталізатора Циглера–Натта одержано ізотактичний ПП і лінійний ПЕ високої густини, ізотактичний поліізобутилен.

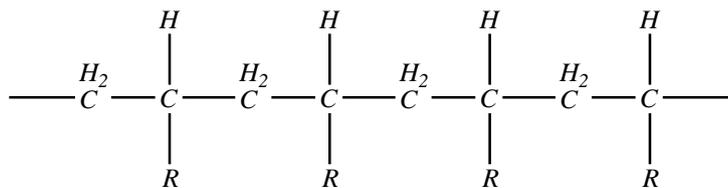
### Стереорегулярні полімери

Залежно від положення бокових замісників основного ланцюга можливе утворення різних стереоізомерних полімерів, наприклад, відома з курсу органічної хімії цис- і трансізомерія для НМС, що мають замісники в цис- і трансформі, буде характерна для відповідних ВМС:



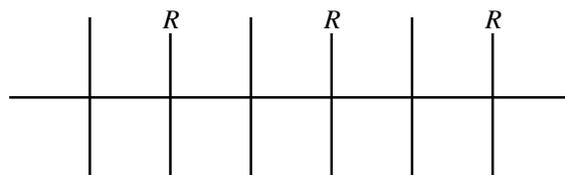
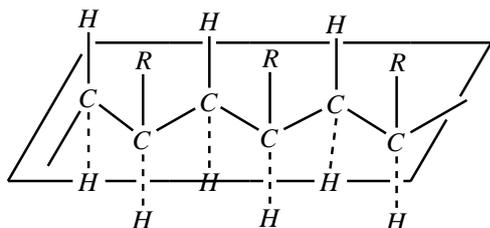
Крім того, стереоізомерія в полімерів зв'язана з розміщенням замісників відносно полімерного ланцюга.

Якщо в молекулі етилену хоча б один атом Н замінити замісником Х, з'являється третинний атом С, який у полімерній площині стає асиметричним:

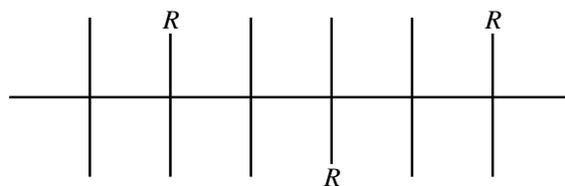
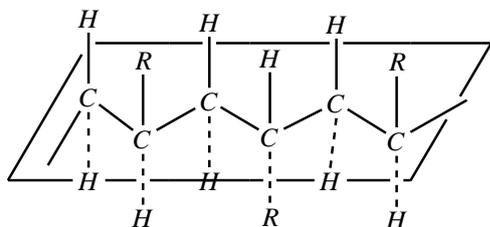


*просторове зображення*

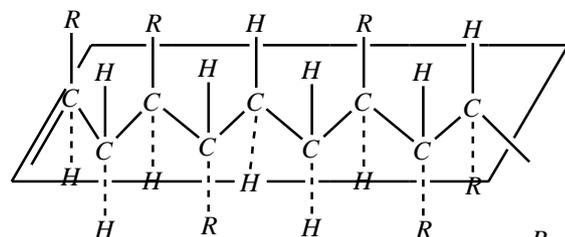
Проекційне зображення за Фішером



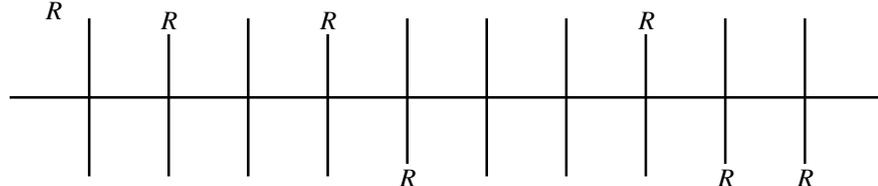
*ізотактичний*



*синдіотактичний*



*атактичний*



Стереорегулярна полімеризація відкриває широкі можливості для синтезу з одного й того ж мономера ВМС з різними властивостями, які залежать від характеру чергування ланок та їх конфігурації в макромолекулі. Від цього великою мірою залежить здатність полімеру до кристалізації. Наприклад, ізотактичний ПП є жорстким пластиком з  $T_{пл} + 176^{\circ}\text{C}$ , а атактичний ПП є каучукоподібним матеріалом.

Стереоспецифічні реакції лежать в основі синтезу біополімерів у живому організмі й дозволяють з відносно малим асортиментом мономерів одержати

багаточисельні високомолекулярні (ВМ) речовини, що різко відрізняються властивостями. Наприклад, макромолекули білків, що входять до складу рослин і тварин, побудовані, головним чином, з одних і тих же 20 амінокислот. Разом із тим характер послідовності їх з'єднання в різних конфігураціях більш різноманітний, ніж у синтетичних стереорегулярних полімерів, що пов'язано з більш високою стереоспецифічністю біокаталізаторів і біополімерів.

Усестороннє вивчення стереорегулярної полімеризації дає можливість не тільки розширити асортимент полімерів, але й глибше проникнути в суть біологічних процесів.[2]

### РОЗДІЛ 3. СТРУКТУРНА ФОРМА ПОЛІМЕРНИХ МОЛЕКУЛ

Є три основні структурні форми полімерних молекул. За цими формами полімери поділяють на лінійні, розгалужені і зшиті.

Лінійні полімери – це полімери, в яких елементарні ланки з'єднані в один ланцюг.

Розгалужені полімери – це полімери, в яких є бічні відгалуження від основного ланцюга макромолекули. Розгалуженість полімеру сильно впливає на його фізичні властивості – зменшується кристалічність, полімери не здатні упаковуватись у кристалічні решітки.

Бокові функціональні групи не є відгалуженнями, наприклад, у макромолекулі полістиролу бензольні кільця не є відгалуженнями.

Зшиті полімери – це полімери, макромолекули яких зв'язані поперечними містками:

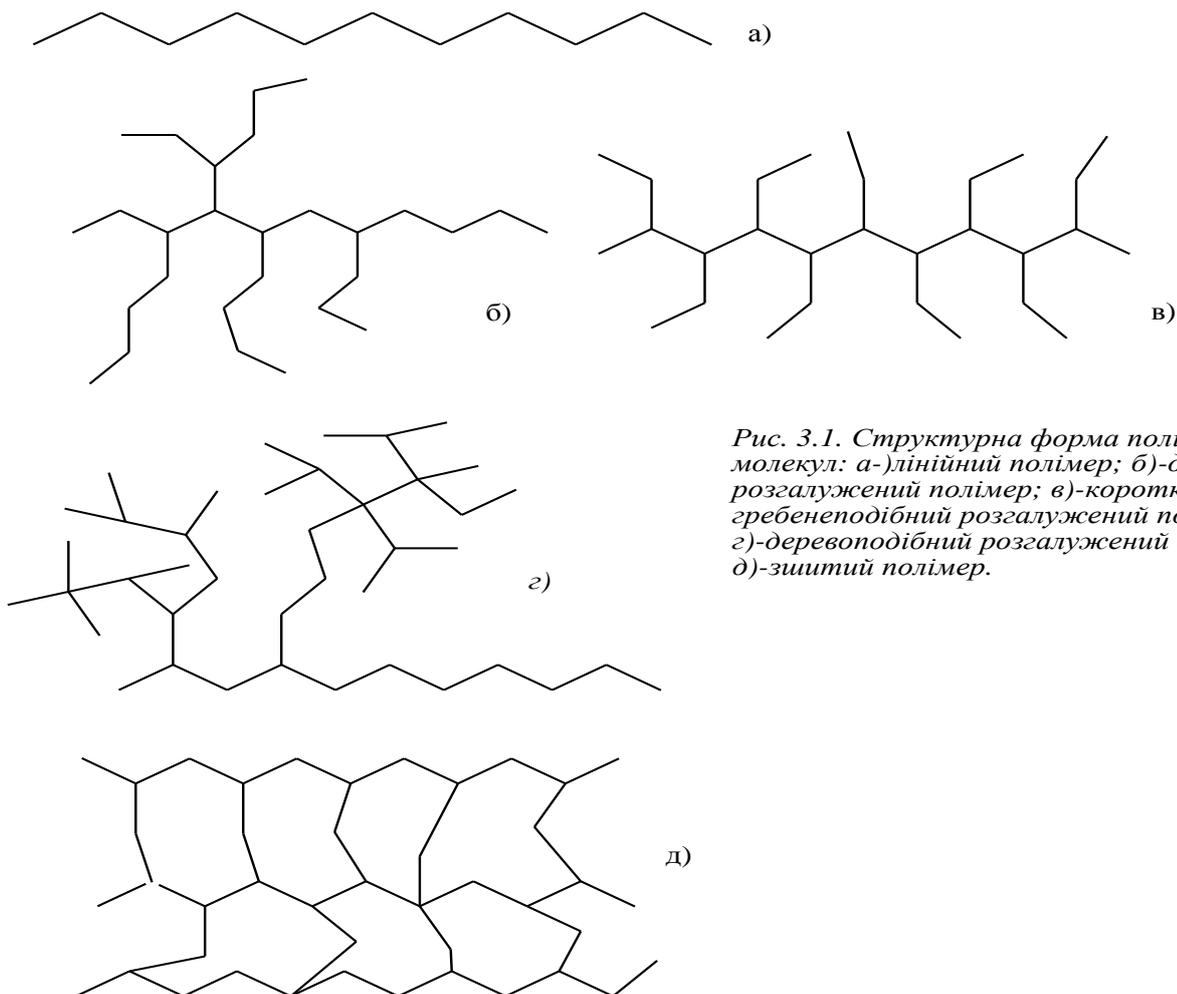


Рис. 3.1. Структурна форма полімерних молекул: а)-лінійний полімер; б)-довгий розгалужений полімер; в)-короткий гребенеподібний розгалужений полімер; г)-деревоподібний розгалужений полімер; д)-зшитий полімер.

Зшивання може відбуватися в процесі синтезу полімеру і під час його хімічної обробки. Коли кількість зшивань стає досить великою, одержують тримірно зшитий або сітчастий полімер (одну гігантську макромолекулу). Наявність невеликої кількості зшивань надає полімеру добрих еластичних властивостей, які використовують у переробці каучуків у гумові вироби шляхом вулканізації сіркою, перекисами та іншими речовинами. Полімери з високим ступенем зшивання вирізняються великою жорсткістю, стабільністю розмірів в умовах нагрівання й навантаження, що наочно виявляється у феноло-формальдегідних полімерах (бакеліти, вимикачі, армовані пластики) і в сечовино-формальдегідних полімерах.

## РОЗДІЛ 4. МОЛЕКУЛЯРНА МАСА ВМС

Молекулярна маса (ММ) має першочергове значення в синтезі й застосуванні полімерів. Механічні властивості суттєво залежать від ММ. Механічна міцність починає виявлятися тільки коли  $ММ > 5000-10000$ . Велике значення має можливість регулювання ММ шляхом використання різних методів синтезу полімерів.

Поняття молекулярної маси для НМС і ВМС не адекватні. ВМС вирізняються полідисперсністю – неоднорідністю молекулярної маси. Це зумовлено статистичними закономірностями реакцій їх утворення. Тому навіть “найчистіший” полімер є набором макромолекул з різною довжиною ланцюга, а значить різною ММ.

Коли говорять про молекулярну масу, мають на увазі середню ММ. Існують різні методи визначення середньої ММ полімеру: світлорозсіювання, ультрацентрифугування, осмометричний метод, метод віскозиметрії. Молекулярні маси, визначені різними методами, як правило, не збігаються. Деякі методи малочутливі до молекул великого розміру, а іншими методами погано визначаються ММ невеликих молекул. Тобто для макромолекул залежність параметра, який визначають, від розміру макромолекули не є постійною.[3] Тому залежно від методу визначення розрізняють такі молекулярні маси ВМС:

середньочислова (М<sub>ч</sub>);

середньомасова (М<sub>м</sub>);

середньов'язкісна (М<sub>в</sub>).

#### 4.1. Середньочислова молекулярна маса (M<sub>ч</sub>)

Середньочислова молекулярна маса визначається під час оцінки осмотичного тиску, тобто осмометричним методом. Ебуліоскопія і кріоскопія (найточніші й найзручніші методи для НМС) для ВМС не придатні.

#### 4.2. Середньомасова молекулярна маса (M<sub>м</sub>)

Середньомасову молекулярну масу визначають світлорозсіюванням.

Покажемо математичний розрахунок M<sub>ч</sub> і M<sub>м</sub>. Оскільки визначення M<sub>м</sub> полімерів приводить до визначення певної середньої величини M, то вона повинна складатися із суми добутків M<sub>м</sub> кожної фракції (M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>,..., M<sub>x</sub>) на частку цієї фракції (a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub>,..., a<sub>x</sub>) у суміші полімергомологів:

$$M = M_1 \cdot a_1 + M_2 \cdot a_2 + \dots + M_x \cdot a_x.$$

Якщо усереднення йде за масою компонентів, то M<sub>м</sub> кожного компонента необхідно помножити на його масову частку:

$$a_1 = \frac{M_1 \cdot N_1}{\sum M_x \cdot N_x}; \quad a_2 = \frac{M_2 \cdot N_2}{\sum M_x \cdot N_x}; \quad a_x = \frac{M_x \cdot N_x}{\sum M_x \cdot N_x}$$

M<sub>x</sub> · N<sub>x</sub> – маса молекул із M<sub>м</sub> = x,

$\sum M_x \cdot N_x$  – загальна маса молекул.

$$M_m = M_1 \frac{M_1 \cdot N_1}{\sum M_x \cdot N_x} + M_2 \frac{M_2 \cdot N_2}{\sum M_x \cdot N_x} + \dots + M_x \frac{M_x \cdot N_x}{\sum M_x \cdot N_x}$$

$$\bar{M}_m = \frac{\sum M_x^2 \cdot N_x}{\sum M_x \cdot N_x}$$

Щоб визначити середньочислову M<sub>ч</sub>, усереднення йде за числом молекул, тобто:

$$a_1 = \frac{N_1}{\sum N_x}; \quad a_2 = \frac{N_2}{\sum N_x}; \quad a_x = \frac{N_x}{\sum N_x}$$

$$M_{ch} = M_1 \cdot \frac{N_1}{\sum N_x} + M_2 \cdot \frac{N_2}{\sum N_x} + \dots + M_x \cdot \frac{N_x}{\sum N_x}$$

$$M_{ch} = \frac{\sum M_x \cdot N_x}{\sum N_x}$$

M<sub>м</sub> завжди > M<sub>ч</sub>.

Ідеально тоді, коли M<sub>1</sub> = M<sub>2</sub> = ... = M<sub>x</sub> = M:

$M_m = M_{ch} = M$  – середньомасова і середньочислова  $M_m$  збігаються тільки для ідеального ВМС з однаковим ступенем полімеризації ( $p_1 = p_2$ ) і величиною  $M_{m1} = M_{m2}$ .

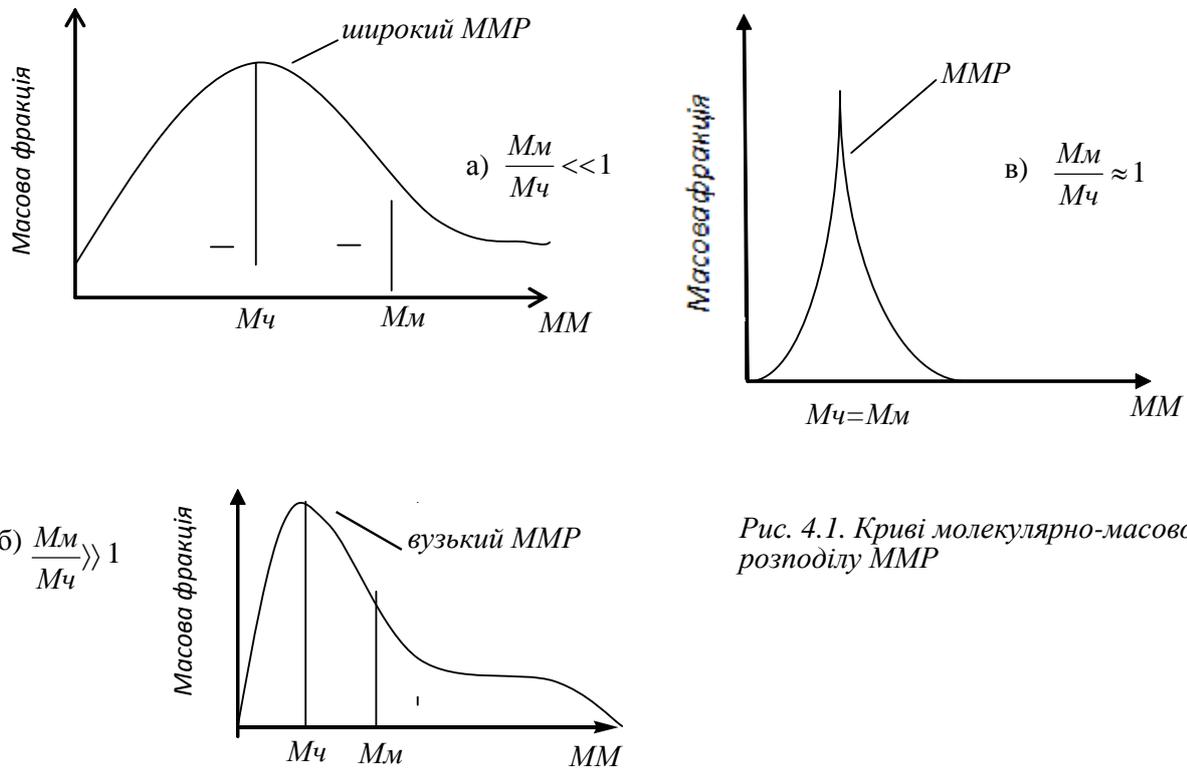


Рис. 4.1. Криві молекулярно-масового розподілу ММР

Оцінка полімеру тільки за  $M_m$  або тільки за  $M_{ch}$  без урахування полідисперсності може призвести до непорозумінь. Властивості полімерів більшою мірою залежать від найдовших макромолекул.

Якщо розглянути гіпотетичну суміш, яка складається на 95% з молекул із  $M_m$  10000 і на 5% з молекул із  $M_m$  100 (незаполімеризований мономер, домішки), то:

$$M_m = 0,95 \cdot 10000 + 0,05 \cdot 100 = 9505$$

$$M_{ch} = \frac{95/10000}{95/10000 + 5/100} \cdot 10000 + \frac{5/100}{95/10000 + 5/100} \cdot 100 = 1681.$$

Орієнтуючись на  $M_{ch}$ , одержимо невірну інформацію про властивості такого полімеру.  $M_{ch}$  частіше користуються для того, щоб мати уявлення про полідисперсність полімеру.

Для оцінки ММР користуються різними методами фракціонування полімеру (температурна розчинність у різних середовищах).

### 4.3. Середньов'язкісна молекулярна маса (Мв)

Середньов'язкісну молекулярну масу визначають за допомогою віскозиметрів замірюванням часу витікання дуже розведеного розчину полімеру через капіляр. Користуються узагальненим рівнянням Штаудінгера:

$$[\eta] = K \cdot M^{\alpha},$$

де  $[\eta]$  – характеристична в'язкість,

$M$  – ММ,

$K, \alpha$  – константи.

За допомогою віскозиметра визначають  $\eta$  розведених розчинів полімерів за часом ламінарного витікання заданого об'єму розчину.

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

де  $\eta$  – в'язкість розчину,

$\eta_0$  – в'язкість розчинника.

Рівняння Хагінса зв'язує

$$\frac{\eta_{\text{num.}}}{c} = [\eta] + K' [\eta]^2 c; \quad [\eta] = \frac{\eta_{\text{num.}}}{c} \quad \text{при } c \rightarrow 0, \quad \frac{\eta_{\text{num.}}}{c} - \text{ в'язкість, викликана}$$

вливом концентрації,  $c$  – концентрація полімеру в розчині.

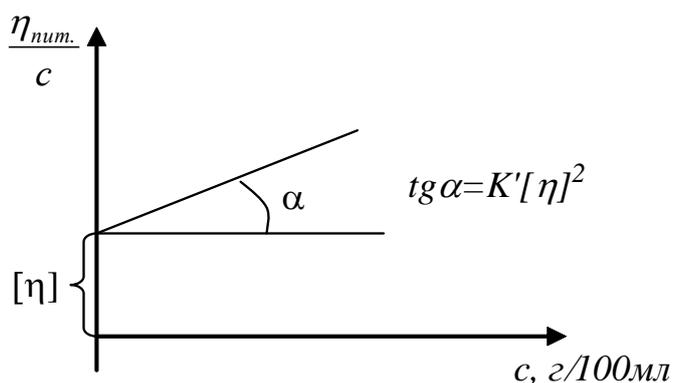


Рис. 4.2. Залежність в'язкості, викликані впливом концентрації, від концентрації.

Знаючи константи  $K$  і  $\alpha$  і визначивши  $[\eta]$ , можна з рівняння Штаудінгера визначити ММ.

$\alpha$  – важлива характеристика розчинності полімеру, змінюється від 0,5 до 1 залежно від розчинника: 0,5 – поганий розчинник, 1 – добрий розчинник.

$K$  – характеризує полімергомологічний ряд.

$$\ln [\eta] = \ln K + \alpha \ln M$$

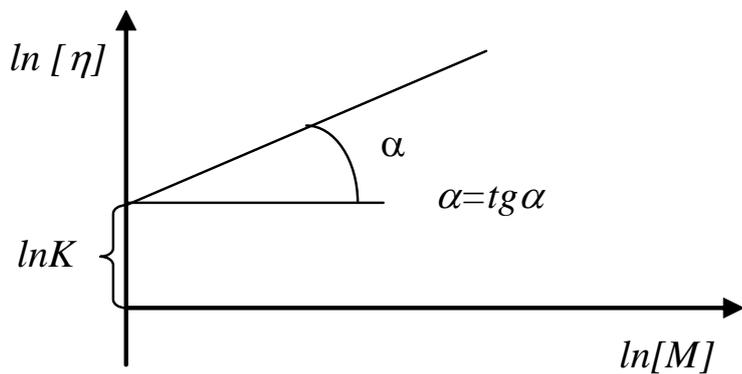


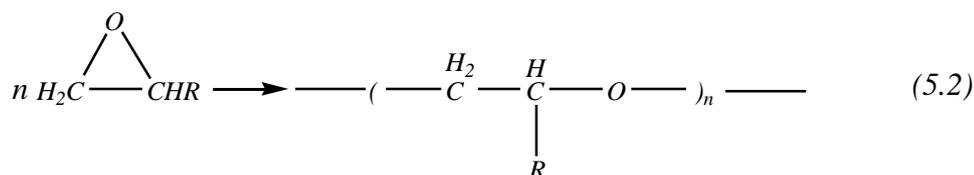
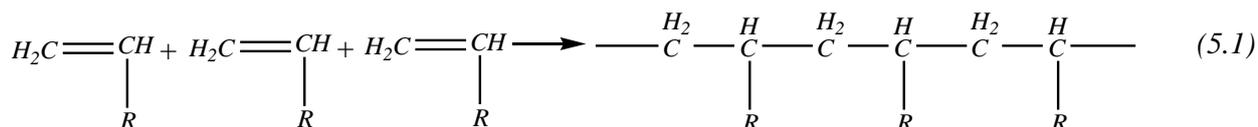
Рис. 4.3. Логарифмічна залежність  $\ln [\eta]$ - $\ln [M]$

Послідовність визначення молекулярної маси полімеру:

- полімер фракціонують;
- визначають ММ незалежним методом;
- визначають  $[\eta]$  полімергомологів;
- визначають  $K$  і  $\alpha$ .

## РОЗДІЛ 5. МЕХАНІЗМИ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ТА СПОСОБИ СИНТЕЗУ ВМС

Оскільки процес полімеризації є послідовним багатократним поєднанням молекул мономера одна з одною, то в цю реакцію вступають тільки ті сполуки, що мають у молекулі кратний зв'язок ( $C=C$ ;  $C=O$ ;  $C\equiv N$ ;  $C\equiv C$  та інші) або цикл:



Як і кожна хімічна реакція, процес полімеризації протікає з розривом одних валентних зв'язків і виникненням нових. При цьому в залежності від умов реакції й природи мономерів може проходити гетеролітичне розщеплення зв'язку з утворенням іонів або гомолітичне з утворенням радикалів. Відповідно до цього розрізняють іонну полімеризацію і радикальну.

### 5.1. Механізм радикальної полімеризації

Радикальна полімеризація є ланцюговою реакцією. Про це свідчить вплив незначних домішок, форми реакційного посуду на швидкість реакції, високий квантовий вихід реакції, наявність початкового індукційного періоду, S-подібна форма кінетичної кривої.

Вільнорадикальний характер реакції полімеризації підтверджується тим, що вона прискорюється речовинами, які легко розкладаються на вільні радикали (ініціатори) і гальмується речовинами, що швидко реагують з радикалами (інгібітори). Вільні радикали присутні в реакційному середовищі від початку до кінця процесу полімеризації. Це, у свою чергу, дає змогу стверджувати, що суть радикальної реакції полягає у виникненні вільних радикалів, що ростуть до утворення макромолекули в результаті послідовного приєднання до них молекул

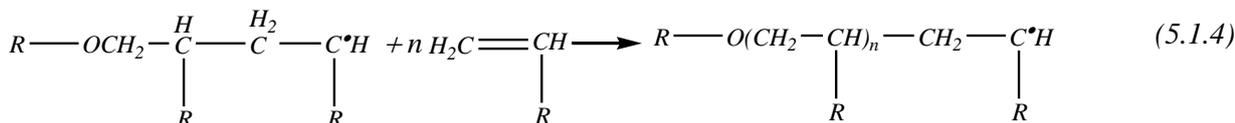
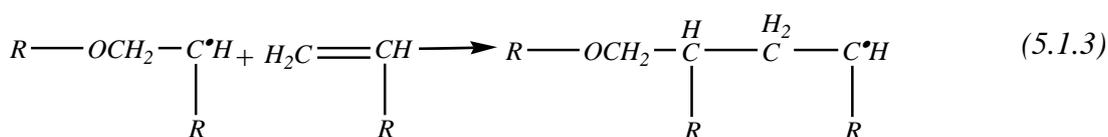
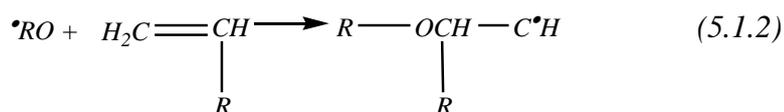
мономера, перетворюючись після кожного акту приєднання знову у вільний радикал.[4]

Один акт ініціювання, що призводить до виникнення 1-го вільного радикала, викликає тисячі й десятки тисяч наступних елементарних реакцій росту ланцюга.

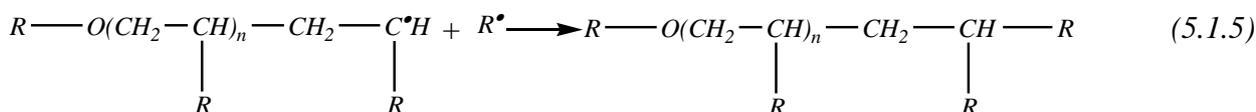


2. Зародження ланцюга.

3. Ріст ланцюга.



4. Обрив ланцюга рекомбінацією:

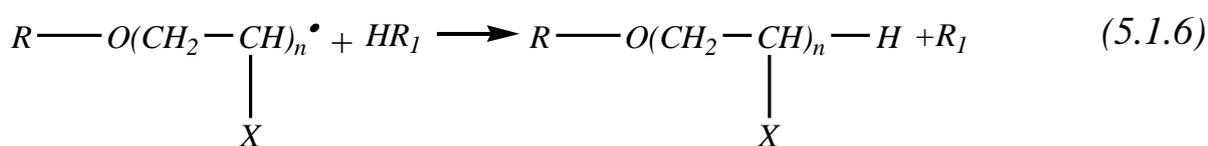


Сам факт утворення довгих ланцюгів указує на те, що ріст ланцюга є більш імовірним процесом, ніж обрив ланцюга або ініціювання. Якщо б переважала реакція (2), то утворювалися б короткі ланцюги у великій кількості.

Концентрація вільних радикалів визначається співвідношенням між швидкістю ініціювання, яка призводить до виникнення  $RO^\bullet$ , і швидкістю обриву, що зумовлює їх зникнення. У міру збільшення кількості ініційованих  $RO^\bullet$  збільшується ймовірність обриву ланцюга, яка пропорційна квадрату концентрації радикалів, що беруть участь у цьому процесі. Тому дуже швидко після початку ініціювання досягається стаціонарний стан, коли вільні радикали виникають і зникають з однією й тією ж швидкістю. І в подальшому, аж до накопичення в реакційному середовищі значної кількості полімеру, концентрація вільних радикалів залишається без змін.

Загальна швидкість радикальної полімеризації визначається найбільш повільною стадією – ініціюванням.

Важливо також пам'ятати і розуміти, що припинення росту макрорадикала не обов'язково означає, що ланцюгова реакція закінчена. Деколи вільна валентність макрорадикала насичується в разі зіткнення з рухомими атомами або функціональними групами молекул мономерів, полімерів, розчинників тощо. Хоча при цьому обривається матеріальний ланцюг, кінетичний ланцюг може продовжуватись, оскільки перехід рухомих груп і атомів до макрорадикала приводить до виникнення нового радикала, який ініціює новий ланцюг: проходить реакція передачі ланцюга



Чим більша швидкість обриву ланцюга й передачі ланцюга, тим швидше макрорадикал перетворюється в неактивну макромолекулу й тим нижчою буде ММ полімеру.

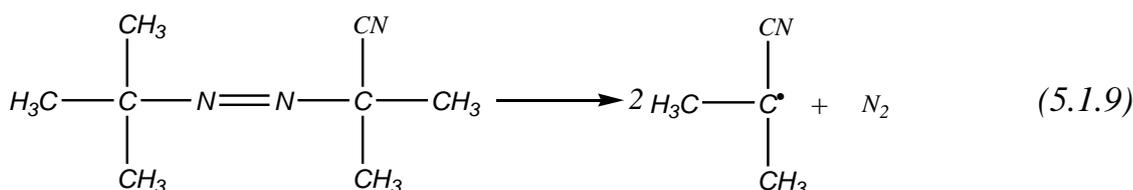
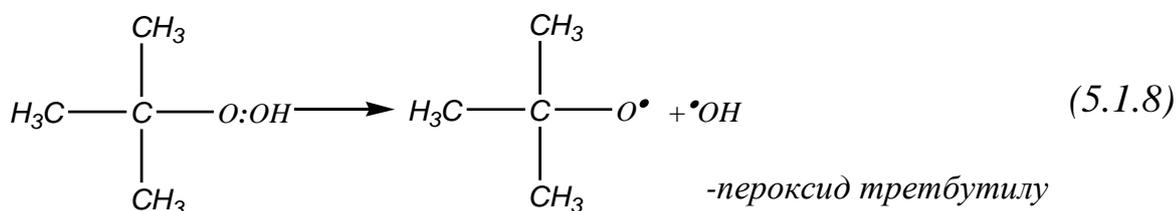
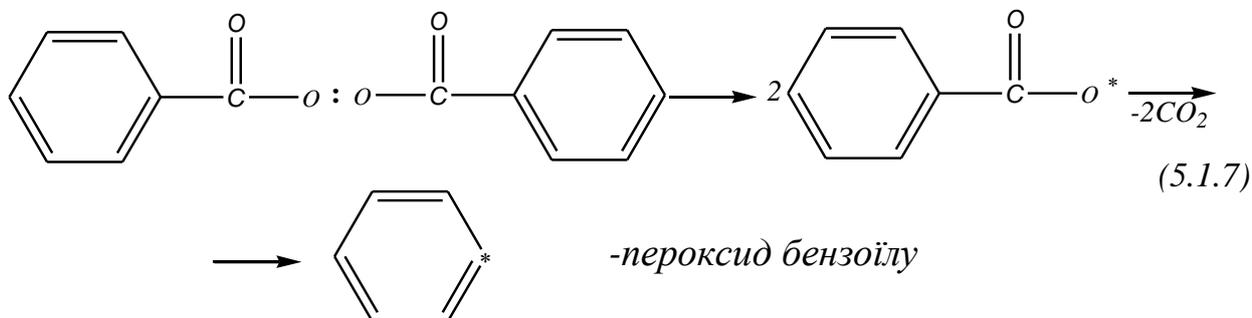
**Ініціювання.** Утворення первинних радикалів (ініціювання) може бути викликане дією тепла (термічна полімеризація), радіоактивного опромінення (радіаційна полімеризація), спеціальними хімічними ініціаторами (хімічно ініційована полімеризація), світлом (фотополімеризація).

У чистому вигляді термічна полімеризація спостерігається дуже рідко (наприклад, для стиролу).

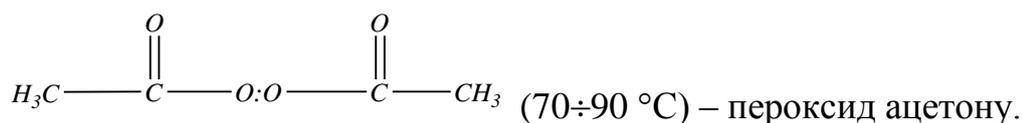
Фотополімеризація ініціюється освітленням мономера світлом з довжиною хвилі порядку 3.000 Å. Для цього використовують ртутну лампу, відповідний світлофільтр і кварцовий посуд. Цей метод ініціювання використовують в основному під час лабораторних досліджень полімеризації.

Радіаційна полімеризація нагадує фотополімеризацію. Опромінення проводять  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - променями, прискореними  $\bar{e}$ , протонами, нейтронами, а  $\text{R}^\bullet$ , що виникають при цьому, ініціюють полімеризацію. Радіаційна полімеризація також не знайшла застосування в промисловості.

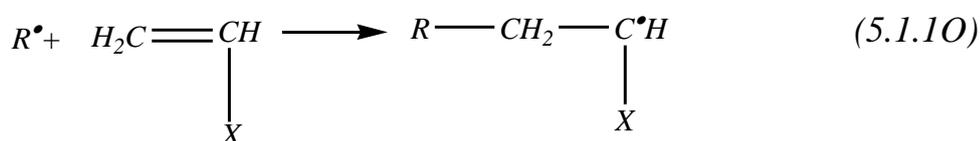
Практичне застосування знайшла хімічно ініційована полімеризація. Вона проходить у присутності спеціально доданих речовин – ініціаторів (речовин, що легко розпадаються на вільні радикали). Серед ініціаторів найбільше поширення знайшли пероксиди (пероксид водню, пероксид бензоїлу, гідропероксид бутилу), азо- й діазосполуки:



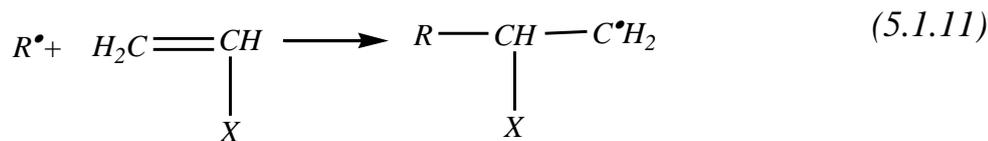
(виділення азоту, 70 ккал/моль, 50÷70 °C).



Вільні радикали, що утворюються, приєднують молекулу мономера з утворенням нових радикалів:



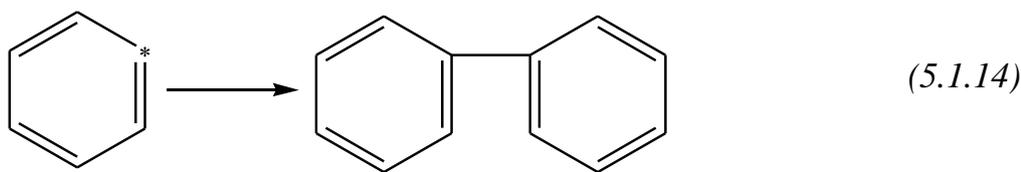
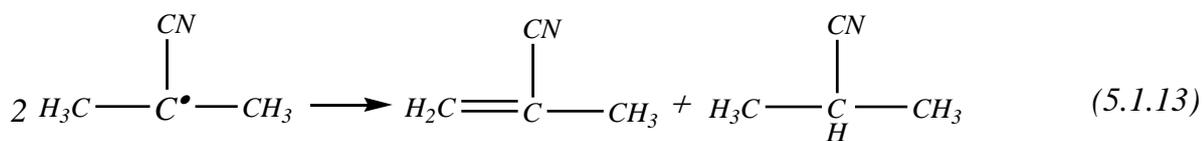
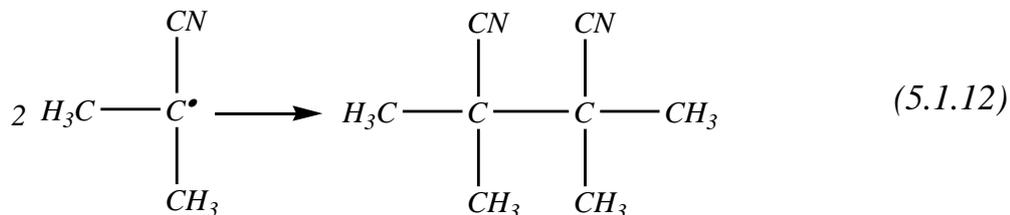
або



(менш імовірна, через те, що потребує більшої енергії активації – можливі стеричні утруднення).

**Ефективність ініціювання.** Не всі радикали, що утворились з ініціатора, ініціюють реакцію.

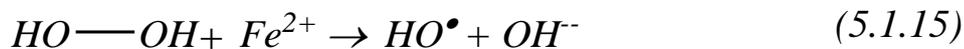
Ефект “клітки” – пара радикалів окиснюється в клітці (мономер-розчинник)  $\approx 10^{-10}$  см. Може проходити первинна рекомбінація або диспропорціювання радикалів ініціатора.



Ефективність ініціювання коливається в межах  $0,6 \div 1,0$ .

Швидкість розкладу пероксидних ініціаторів можна збільшити підвищенням температури.

Таке ж прискорення досягають введенням у реакційне середовище відновників, які відіграють роль промоторів або активаторів (окисно-відновна або радокс-полімеризація).



Додатково часто застосовують відновники, які переводять  $\text{Fe}^{3+}$  у  $\text{Fe}^{2+}$ . Крім  $\text{Fe}^{2+}$  використовуються інші відновники – солі змінної валентності  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{V}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$  у вигляді водних розчинів або емульгованих систем.

Окисно-відновні системи дозволяють суттєво зменшити  $T$  полімеризації і вести полімеризацію за кімнатної  $T$  ( $+20^\circ\text{C}$ ), за  $0^\circ\text{C}$ . Це виключає розгалуженість у полімерах, наприклад, ріст ланцюга проходить так:



Для полімеризації ВА в масі швидкість обриву рекомбінацією після 65–70% конверсії (S) у 100 разів більша, ніж для 20% конверсії S. Завдяки цьому різко зменшується час “життя” макрорадикала, і для 80% конверсії час “життя” макрорадикала досягає 30 сек.

Якщо зупинити полімеризацію хлоропрену охолодженням, то макрорадикали довго не зникають. Після підвищення температури T полімеризація відновлюється.

Час “життя” макрорадикалів визначається не енергією активації (рекомбінація близька до 0), а низькою швидкістю дифузії малорухомих  $\sim R^\bullet$  у в'язкому середовищі полімеру.

Гель-ефект – це самоприскорення полімеризації на пізніх стадіях.

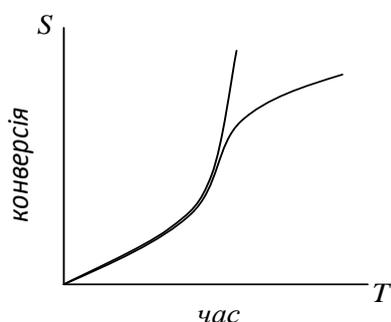


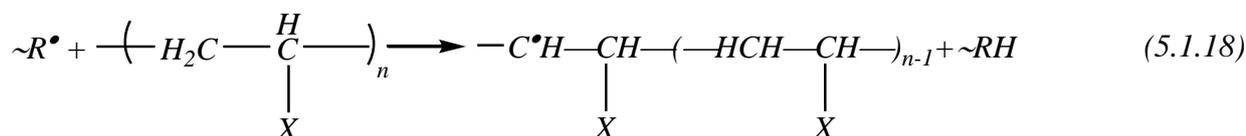
Рис. 5.1 Графічне відображення самоприскорення полімеризації

Швидкість рекомбінації мало залежить від T, що зв'язано з малою  $E_{\text{акт}}$ .

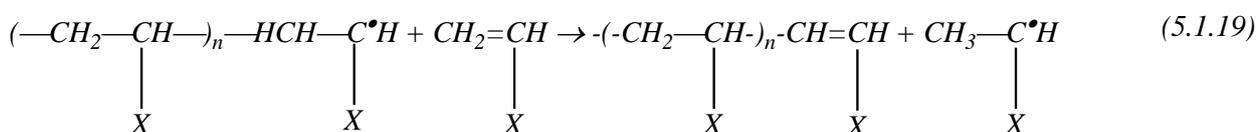
У результаті диспропорціювання один  $\sim R^\bullet$  насичується за рахунок відриву H, Cl, CH<sub>3</sub> тощо від другого  $\sim R^\bullet$ , утворюються 2 макромолекули, одна з яких ненасичена (доказ – по залишках ініціювання на кінцях макромолекул за допомогою мічених атомів).

**Передача ланцюга.** Можливими є декілька механізмів:

передача на полімер :



передача на мономер:

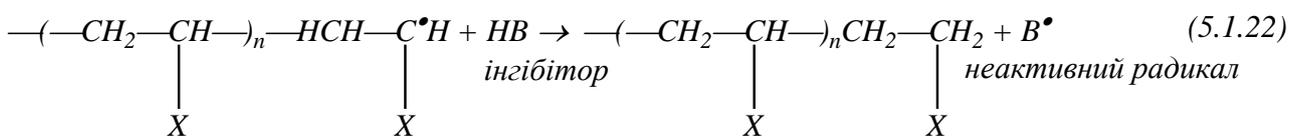
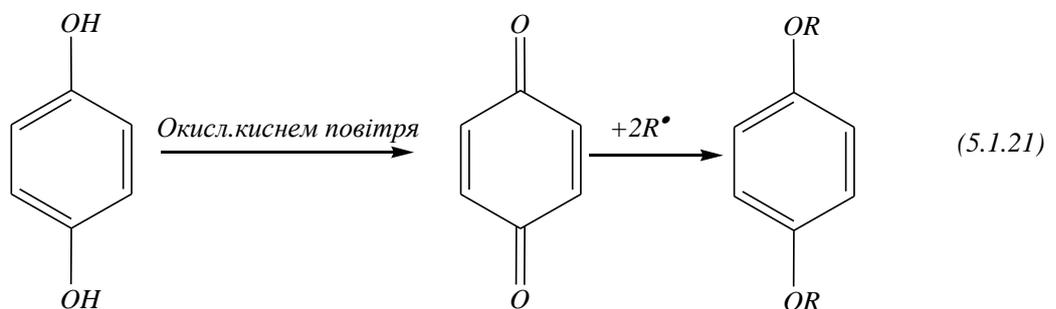


передача на розчинник:



Якщо реакційна здатність нових радикалів мало відрізняється від основних полімерних макрорадикалів, то зменшення швидкості полімеризації не відбудеться, а це викличе тільки зменшення ММ.

**Інгібітори і регулятори полімеризації.** Явище обриву й передачі ланцюга широко використовують на практиці для недопущення полімеризації під час зберігання мономерів і регулювання швидкості полімеризації та ММ полімеру. У першому випадку до мономера додають інгібітори (стабілізатори) – речовини, що викликають обрив ланцюга й самі перетворюються в речовини, нездатні ініціювати полімеризацію (хінони, ароматичні аміни, феноли).



$\text{B}^{\bullet}$  – радикали, нездатні ініціювати, зароджувати полімеризацію.

Якщо інгібітор присутній спочатку, то полімеризація починається тільки після його вичерпання.

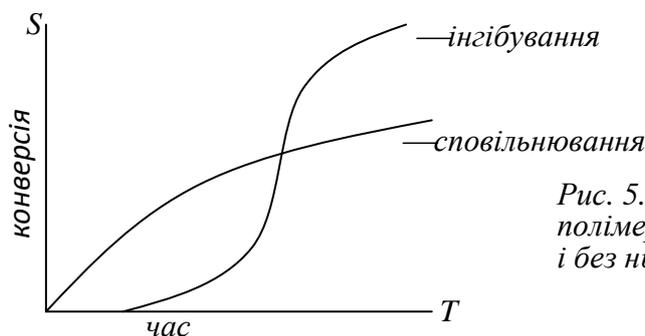
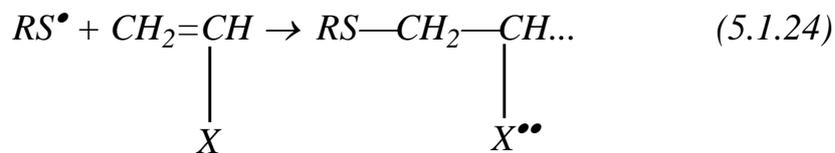


Рис. 5.2 Криві полімеризації полімеру в присутності інгібітора і без нього в координатах S-T

Поруч з інгібіторами застосовують сповільнювачі, які зменшують швидкість полімеризації.  $\text{B}^{\bullet}$  – малоактивний радикал, здатний ініціювати полімеризацію, але константа швидкості ( $K_i'$ ) менша, ніж в ініціатора.

Регулятори – це речовини, у присутності яких активність радикалів у результаті передачі кінетичного ланцюга така, що не призводить до зменшення швидкості полімеризації. Однак зменшується Мм.

Регуляторами, як правило, служать аліфатичні меркаптани (додецилмеркаптани – додають для запаху в природний газ).



## 5.2. Швидкість радикальної полімеризації

Загальна швидкість радикальної полімеризації дорівнює швидкості зникнення (витрати) мономера в результаті його взаємодії з макрорадикалом.

Кількість мономера, що бере участь у реакції ініціювання, дуже мала порівняно з кількістю молекул, які беруть участь у рості ланцюга.[4]

Тому можна рахувати:

$$V = V_p = \frac{dM}{d\tau} = K_p [M^\bullet] [R^\bullet],$$

де  $V$  – швидкість полімеризації,  $[M^\bullet]$  – концентрація макрорадикалів,

$V_p$  – швидкість реакції росту,  $[R^\bullet]$  – концентрація радикалів,

$K_p$  – константа реакції росту ланцюга.

Для визначення величини концентрації радикалів  $[R^\bullet]$ , яку важко визначити, виходять з того, що радикали виникають у результаті ініціювання й “гинуть” (зникають) у разі обриву.

Тоді:

$$\frac{d[R^\bullet]}{d\tau} = V_i - V_o;$$

де  $V_i$  – швидкість ініціювання;

$V_o$  – швидкість обриву.

Для стаціонарного режиму (квазістаціонарний – коли швидкість появи і зникнення радикалів однакова):

$$[R^{\bullet}] = \text{const}; V_i = V_o \quad \frac{d[R^{\bullet}]}{d\tau} = V_i - V_o = 0;$$

$$V_i = K_i [I];$$

$$V_o = K_o [R^{\bullet}]^2 \text{ – рекомбінація макрорадикалів.}$$

$$K_o [R^{\bullet}]^2 = K_i [I]; [R^{\bullet}] = \sqrt{\frac{K_i}{K_o}} [I];$$

$$V = K_p \left( \frac{K_i}{K_o} \right)^{0,5} [M] [I]^{0,5}, \quad V = K [M] [I]^{0,5},$$

де I – концентрація ініціатора,  $K_p$  – константа росту,

M – концентрація мономера,  $K_i$  – константа ініціювання.

$K_o$  – константа обриву,

### Вплив температури на швидкість полімеризації.

$$V = K [M] [I]^{0,5} \quad K = A e^{-\frac{E}{RT}} \text{ – рівняння Арреніуса,}$$

де E – енергія активації реакції,

R – газова постійна  $1,986 \frac{\text{кал}}{\text{град}^{\circ} \text{ моль}}$ .

$$\ln K = \ln A - \frac{E}{RT},$$

коли E=0 – швидкість реакції не залежить від T.

Чим більша E, тим більша залежність швидкості від T.

$$K = K_p \left[ \frac{K_i}{K_o} \right]^{0,5} = \frac{A_p e^{-\frac{E_p}{RT}} A_i^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E_i}{2RT}}}{A_o^2 e^{-\frac{E_o}{2RT}}} = \frac{A_p A_i^{\frac{1}{2}}}{A_o^2} e^{-\frac{E_p + \frac{1}{2}E_i - \frac{1}{2}E_o}{RT}};$$

$$E = E_p + \frac{E_i}{2} - \frac{E_o}{2};$$

де  $E_p \approx 5 \div 7$  ккал/моль – енергія активації росту,

$E_i \approx 1 \div 3$  ккал/моль – енергія активізації ініціювання,

$E_o \approx 30$  ккал/моль для ПБ – енергія активізації обриву.

Тоді  $E \approx 20$  ккал/моль.

Залежність швидкості реакції полімеризації визначається величиною E, тобто швидкістю розпаду ініціювання й утворення нових радикалів.

У разі збільшення T на  $10^{\circ} \text{C}$ , V збільшується 2–3 р. ( $E=20$  ккал/моль).

Оскільки  $E_i < E_p < E_o$ , то збільшення  $T$  буде в першу чергу впливати на швидкість ініціювання.

### Довжина ланцюга.

$\bar{X}$  – середня довжина ланцюга залежить від співвідношення швидкостей реакції росту й обриву ланцюга.

$\bar{X} = \frac{V_p}{V_o}$  – якщо припустити, що радикали тільки рекомбінують і немає реакцій передачі ланцюга, то коли  $V_o = V_i$ .

$$\bar{X} = \frac{V_p}{V_o} = \frac{K_p K_i^{\frac{1}{2}} [M] [I]^{\frac{1}{2}}}{K_o^{\frac{1}{2}}} \cdot \frac{1}{K_i [I]} = \frac{K_p}{K_o^{\frac{1}{2}} K_i^{\frac{1}{2}}} \frac{M}{[I]^{\frac{1}{2}}} \quad \text{– прямо пропорційна концентрації } [M] \text{ і}$$

обернено пропорційна концентрації  $\sqrt{[I]}$ .

Враховуючи наявність реакцій передачі ланцюга, молекулярний ланцюг буде обриватися за рахунок додаткових факторів.  $\bar{X}$  буде обернено пропорційна сумі швидкості обриву і всіх швидкостей передачі ланцюга через розчинник, мономер, полімер і т.д.

$$\bar{X} = \frac{V_p}{V_o + \sum V};$$

$V_o$  – швидкість реакції передачі.

$$\bar{X} = \frac{K_p [M] [R^\bullet]}{K_o [R^\bullet]^2 + K_n [R^\bullet] [S]} = \frac{K_p [M]}{K_o [R^\bullet] + K_n [S]}.$$

Якщо  $V_i = V_o$ ,  $K_i [I] = K_o [R^\bullet]^2$ ,  $[R^\bullet] = \frac{K_i^{\frac{1}{2}} [I]^{\frac{1}{2}}}{K_o^{\frac{1}{2}}}$

$$\bar{X} = \frac{K_p [M]}{K_o^{\frac{1}{2}} K_i^{\frac{1}{2}} [I]^{\frac{1}{2}} + K_n [S]}.$$

Зручно записати:

$$\frac{1}{\bar{X}} = \frac{K_o^{\frac{1}{2}} K_i^{\frac{1}{2}} [I]^{\frac{1}{2}}}{K_p [M]} + \frac{K_n [S]}{K_p [M]}.$$

Якщо передача на мономер:

$$\frac{1}{\bar{X}} = \frac{K_o^{\frac{1}{2}} K_i^{\frac{1}{2}} [I]^{\frac{1}{2}}}{K_p [M]} + \frac{K_n}{K_p}.$$

Енергія активації передачі ланцюга  $\approx 20$  ккал/моль і більша від енергії активації росту ланцюга ( $\approx 5$  ккал). Тому зі збільшенням  $T$  реакція передачі ланцюга збільшується швидше ніж реакція росту. Тобто  $M_n$  зі збільшенням  $T$  зменшується.

**Вплив тиску.** За досить високого тиску, біля 1.000 атм і вище, одночасно росте й швидкість полімеризації і  $\bar{X}_n$ , чим саме цей шлях збільшення швидкості полімеризації вигідно відрізняється від інших.

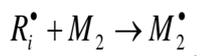
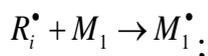
Збільшення швидкості полімеризації і  $M_n$  зв'язане, очевидно, з тим, що сильне стиснення зближує реагуючі молекули. Більшість мономерів – рідини і малостискуючі гази. Зближення молекул скорочує довжину вільного пробігу реагуючих частин, що викликано збільшенням частоти зіткнень не тільки між  $R^\bullet$  і  $M$ , але й між  $R^\bullet$  і  $R^\bullet$ . Тому ріст ланцюга закінчується пізніше й  $M_n$  збільшується.

### 5.3. Радикальна співполімеризація

Полімери, макромолекули яких містять залишки тільки одного мономера, – гомополімери. Співполімери – полімери, що отримують співполімеризацією двох і більше мономерів.

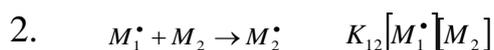
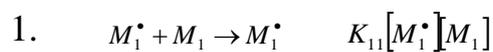
Розглянемо бінарну співполімеризацію.

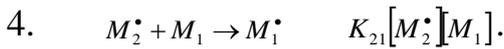
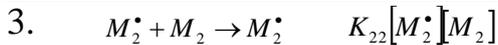
У результаті реакції мономерів  $M_1$  і  $M_2$  з вільними радикалами, що утворюються під час розкладу ініціатора, утворюються нові радикали, один з яких має ланку  $M_1$ , а другий ланку  $M_2$ :



Кожен з утворених радикалів може реагувати як з мономером  $M_1$ , так і з мономером  $M_2$ , причому ймовірність тої чи іншої з цих елементарних реакцій визначається її константою швидкості.

Мають місце 4 типи елементарних реакцій:





Оскільки витрата мономерів у реакціях ініціювання мала порівняно з їх витратою на реакції росту, то для  $M_1$  швидкість його витрати така:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = K_{11}[M_1^\bullet][M_1] + K_{21}[M_2^\bullet][M_1];$$

для  $M_2$ :

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = K_{12}[M_1^\bullet][M_2] + K_{22}[M_2^\bullet][M_2].$$

У результаті ділення  $-\frac{d[M_1]}{dt}$  на  $-\frac{d[M_2]}{dt}$  одержуємо:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{K_{11}[M_1^\bullet][M_1] + K_{21}[M_2^\bullet][M_1]}{K_{12}[M_1^\bullet][M_2] + K_{22}[M_2^\bullet][M_2]}.$$

Через те, що під час росту ланцюга багатократно проходять переходи  $M_1^\bullet$  у  $M_2^\bullet$  і  $M_2^\bullet$  у  $M_1^\bullet$ , швидко встановлюється рівність:

$$K_{12}[M_1^\bullet][M_2] = K_{21}[M_2^\bullet][M_1],$$

$$\text{звідки } [M_2^\bullet] = \frac{K_{12}[M_1^\bullet][M_2]}{K_{21}[M_1]}.$$

Підставляємо в рівняння.

Дійсно, якщо реакція  $M_1^\bullet + M_2 \rightarrow M_2^\bullet$  протікає швидше, ніж реакція  $M_2^\bullet + M_1 \rightarrow M_1^\bullet$ , то буде збільшуватися концентрація  $M_2^\bullet$  і  $M_1$ , що спричинить до прискорення другої реакції. Скорочуємо  $M_1^\bullet$  і множимо на  $M_1/K_{12}$ :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{K_{11}[M_1^\bullet][M_1] + K_{12}[M_1^\bullet][M_2]}{K_{12}[M_1^\bullet][M_2] + \frac{K_{12}K_{22}[M_1^\bullet][M_2]^2}{K_{21}[M_2]}} = \frac{\frac{K_{11}}{K_{12}}[M_1]^2 + [M_1][M_2]}{\frac{K_{22}}{K_{21}}[M_2]^2 + [M_1][M_2]};$$

$$r_1 = \frac{K_{11}}{K_{12}}; \quad r_2 = \frac{K_{22}}{K_{21}};$$

де  $K_{11}$  – константа гомо швидкості полімера  $M_1^\bullet$ ,

$K_{22}$  – константа гомо швидкості полімера  $M_2^\bullet$ ,

$K_{21}, K_{12}$  – константа гомо швидкості полімерів  $M_2^\bullet, M_1^\bullet$ .

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] r_1 [M_1] + [M_2]}{[M_2] r_2 [M_2] + [M_1]} - \text{диференціальне рівняння співполімеризації Майо-}$$

Льюїса.

Це рівняння визначає склад співполімеру в конкретний момент часу.

$r_1 r_2$  – константи співполімеризації або відносні активності мономерів.

$r_1 r_2$  – важливі характеристики системи, що співполімеризується. Вони являють собою відношення константи швидкості реакції кожного радикала зі “своїм” мономером до константи швидкості з “чужим” мономером.

Якщо  $r_1 > 1$ , то значить, що  $M_1^\bullet$  переважно приєднує  $M_1$ , а якщо  $r_1 < 1$ , то  $M_1^\bullet$  переважно приєднує  $M_2$ . Якщо  $r_1 = 0$ , це означає, що  $M_1$  не здатний до гомополімеризації. Від величини констант залежить вигляд кривої “мономерний склад – склад співполімеру”.

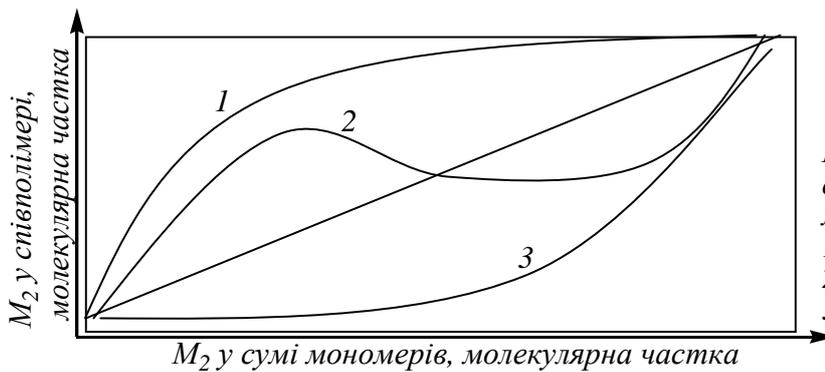


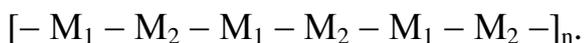
Рис. 5.3 Залежність складу співполімеру від співвідношення мономерів у вихідній суміші.  
 1 -  $r_1 = 0,1$ ;  $r_2 = 10$ ;  $r_1 < 1$ ;  $r_2 > 1$   
 2 -  $r_1 = r_2$   
 3 -  $r_1 = 10$ ;  $r_2 = 0,1$   $r_1 > 1$ ;  $r_2 < 1$

У всіх вивчених експериментальним шляхом бінарних системах добуток констант  $r_1 \times r_2 \leq 1$ .

**Крива 1.**(рис.5.3) Мономери окремо не полімеризуються, але дають співполімер.

$k_{11} = k_{22} = 0$ , тобто  $r_1 = r_2 = 0$  (вірніше значно).

Радикал  $M_1^\bullet$  приєднує тільки  $M_2$ , а  $M_2^\bullet$  – тільки  $M_1$ . Незалежно від співвідношення мономерів у суміші, буде спостерігатись чітка черговість  $M_1$  і  $M_2$  у співполімері (МА – дифенілетилен-1,2):



**Крива 2.**Мономери не співполімеризуються:

$$k_{12} = k_{21} = 0 \quad r_1 = r_2 \rightarrow \infty;$$

радикали реагують тільки зі своїми мономерами, утворюється суміш гомополімерів (бутадієн – АК)  $[M_1]_n - [M_2]_m$ .

**Крива 3.** Ідеальна співполімеризація:  $k_{11}/k_{12} = k_{21}/k_{22}$ ;  $r_1 = 1/r_2$ ;  $r_1 r_2 = 1$ ,

при цьому:  $r_1 > 1$ ;  $r_2 < 1$  або  $r_1 < 1$ ;  $r_2 > 1$ .

Переважає реагування одного радикала зі “своїм” мономером компенсується намаганням другого радикала реагувати з “чужим”. Тому відсутнє правильне чергування  $M_1$  і  $M_2$  у співполімері і їх розміщення має ймовірнісний характер. Така система називається “ідеальною”, за аналогією з ідеальною сумішшю рідин, що переганяються, вона не дає азеотропну  $[M_1-M_1-M_2-M_1-M_2-M_2]_n$ .

Приклад : бутадієн – стирол.

Крім розглянутих граничних випадків, зустрічаються різні системи проміжного характеру, для яких  $0 < r_1 r_2 < 1$ . Чим ближче  $r_1 r_2$  до 0, тим правильніше чергуються мономерні ланки.

Таблиця 5.1.

Константи співполімеризації

$M_1$	$M_2$	$r_1$	$r_2$	$r_1 r_2$
Стирол	Бутадієн	0,78	1,39	1,08
Стирол	Метилметакрилат	0,52	0,46	0,24
Вінілацетат	Вінілхлорид	0,23	1,68	0,39
Малеїновий ангідрид	Ізопропенілацетат	0,002	0,032	0,00006
Метилакрилат	Вінілхлорид	9,0	0,083	0,75
Акрилонітрил	Бутадієн	0,05	0,35	0,0175
Вініліденхлорид	Вінілхлорид	4,5	0,2	0,9

#### 5.4. Іонна полімеризація

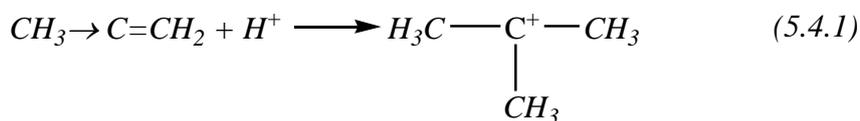
Іонна полімеризація, як і радикальна, являє собою ланцюгову реакцію, але ланцюг, що росте, є не вільним радикалом, а катіоном або аніоном.

Залежно від знака макроіона розрізняють катіонну (карбонієву) і аніонну (карбаніонну) полімеризацію. У випадку катіонної полімеризації на кінці ланцюга міститься позитивний заряд, а аніонної – негативний. Так, для

збудження іонної полімеризації застосовують замість ініціаторів (що дають вільні радикали) каталізатори, здатні дисоціювати на іони; цей вид полімеризації деколи називають каталітичною полімеризацією.[5]

#### 5.4.1. Катіонна полімеризація

Здатність до катіонної полімеризації мають мономери з електронодонорними замісниками



Крім протонів, каталізаторами катіонної полімеризації можуть бути кислоти й галогеніди бору, алюмінію, титану, олова, тобто речовини, що є сильними акцепторами електронів.

Каталізатор має першочергове значення. Наприклад, ізобутилен у присутності  $BF_3$  протікає з вибухом навіть за низьких температур і закінчується за декілька секунд, у разі використання  $AlBr_3$  – за декілька хвилин, а  $TiCl_4$  – годинами.

Існує ряд закономірностей, що відрізняють катіонну полімеризацію від радикальної:

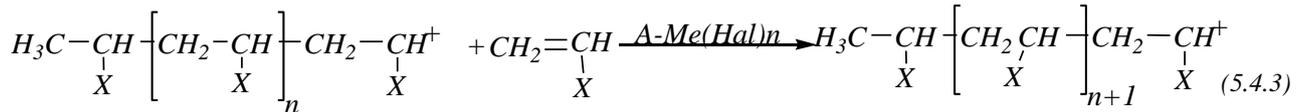
- Мм зменшується за наявності в реакційному середовищі невеликих добавок  $H_2O$  та інших речовин, здатних іонізуватися;
- полімеризація значно прискорюється в разі застосування разом із каталізатором невеликих кількостей води, кислот та інших донорів протонів (співкаталізаторів);
- на реакцію суттєво впливає діелектрична постійна середовища;
- енергія активації катіонної полімеризації завжди менша (15 ккал/моль) і є нижчою, ніж за радикальної. Тому катіонна полімеризація проходить з дуже великою швидкістю.

Катіонна полімеризація починається з того, що каталізатор  $MeHal_n$ , реагуючи зі співкаталізатором  $HA$ , утворює комплексну сполуку, яка є сильною кислотою.

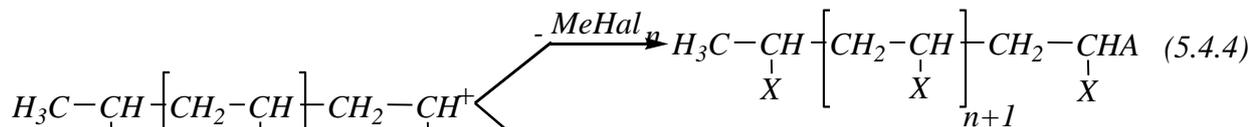
**1. Ініціювання** (каталіз) полягає в приєднанні протона цієї комплексної кислоти до молекули мономера  $\text{CH}_2=\text{CHX}$



**2. Ріст ланцюга.** Кожний акт подальшого приєднання мономера до іона карбонію під час росту ланцюга супроводжується переміщенням позитивного заряду на кінець ланцюга з утворенням нового іона, у полі якого міститься протиіон:

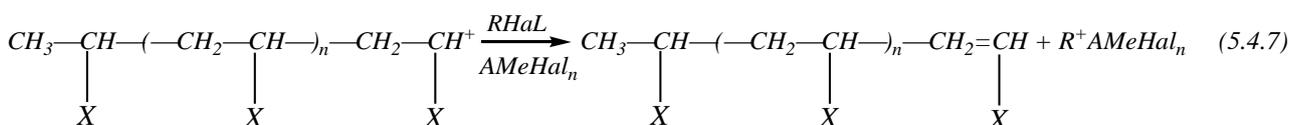
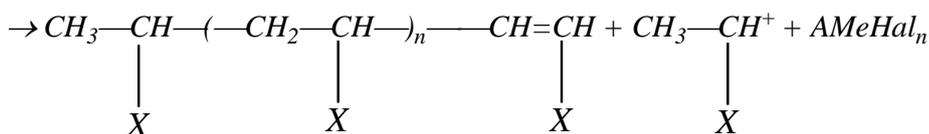
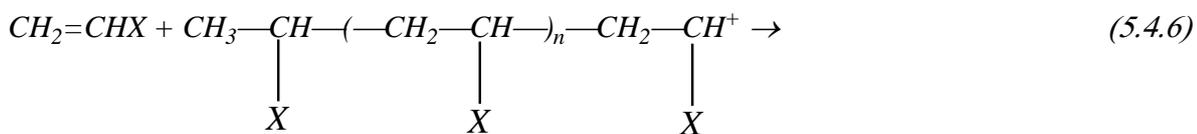


**3. Обрив ланцюга.** Ріст ланцюга припиняється внаслідок відщеплення (регенерації) комплексної кислоти від макроіона й перетворення його в неактивний незаряджений полімер:

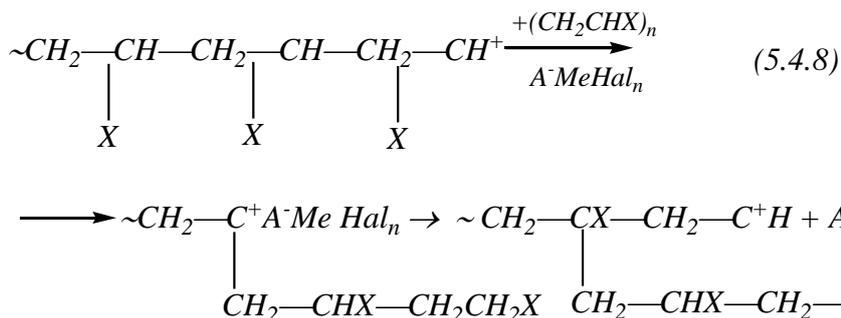


Унаслідок того, що однаково заряджені макроіони взаємно відштовхуються, обрив ланцюга шляхом рекомбінації неможливий.

Під час катіонної полімеризації, як і під час радикальної, існує передача ланцюга на мономер і розчинник.



Регенований каталізатор може реагувати з неактивною макромолекулою, тобто процес зворотний. Передача ланцюга на полімер також можлива й призводить до утворення розгалужених полімерів:



Високу швидкість катіонної полімеризації за низьких температур пояснюють високою концентрацією активних центрів ( $\approx 10^{-3}$  моль/л), що зв'язано з миттєвим ініціюванням і відносно повільним обривом ланцюга. Концентрація активних центрів під час радикальної полімеризації менша на 5 порядків.

Катіонну полімеризацію зупиняють (гальмують) за допомогою речовин, що є основами, які нейтралізують компоненти кислоти або взаємодіють з карбоній-іоном:



Полімери, одержані катіонною полімеризацією, вирізняються високою регулярністю, через те, що молекули весь час приєднуються одним кінцем одна до одної (голова до хвоста). Катіонну полімеризацію здійснюють за понижених температур  $0^\circ\text{C}$  ( $-5 \div -70^\circ\text{C}$ ). У результаті низької температури полімери мають збільшену молекулярну масу і макромолекули майже не містять розгалужень.

Полімеризацію, як правило, проводять у середовищі з низькою електричною постійною (вуглеводні). Тому аніон каталізатора не віддаляється на значну віддаль від макроіона. Протион (аніон) впливає на реакцію росту й обриву ланцюга. У цьому відношенні катіонна полімеризація відрізняється від радикальної, в якій  $\text{R}^\bullet$ , що виникли в результаті розкладу ініціатора, впливають тільки на стадію зародження ланцюга (ініціювання).

Швидкість елементарних реакцій полімеризації, в найпростішому випадку, описується такими рівняннями:

$V_k = k_k [M] [\text{кат}]$  – швидкість каталізу,

$V_p = k_p [M] [M^+]$  – швидкість росту,

$V_0 = [M^+]$  – швидкість обриву,

де  $[M^+]$  – концентрація карбонієвих макроіонів.

$$\bar{x} = V_p/V_0 = \frac{k_p[M][M^+]}{k_o[M^+]} = k_p/k_o * [M]$$

$$\bar{x} = k' [M],$$

де  $\bar{x}$  - середній ступінь полімеризації, прямо пропорційний швидкості росту і обернено – швидкості обриву.

З іншого боку, загальна швидкість полімеризації дорівнює добутку швидкості каталізу на  $\bar{x}$ :  $V = V_k \bar{x} = k' k_k [M]^2 [\text{кат}]$ .

#### 5.4.2. Аніонна полімеризація

Здатність до аніонної полімеризації виявляють мономери з електроноакцепторними замісниками, які поляризують подвійний зв'язок:



Каталізаторами служать речовини, що є донорами електронів: основи, лужні метали, їх гідриди, аміди, металоорганічні сполуки.

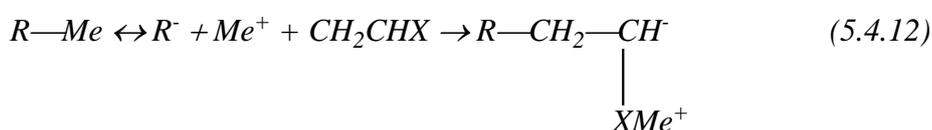
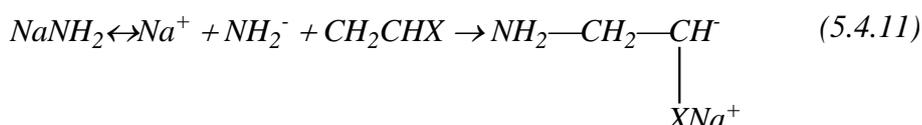
При цьому розрізняють:

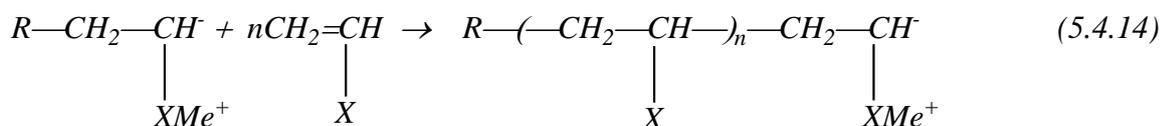
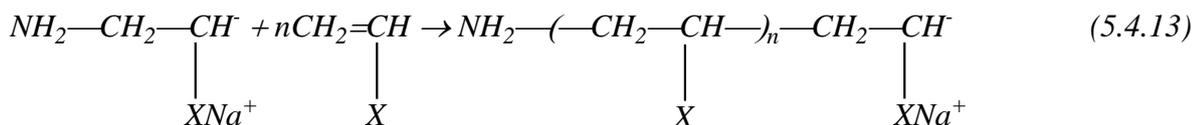
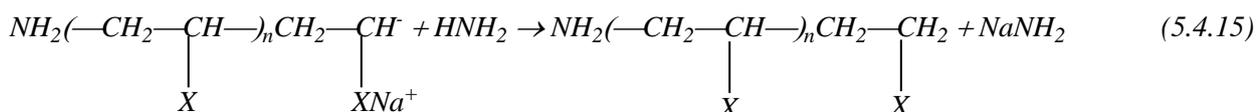
1) взаємодію мономера з “вільним” аніоном (реакція амідю натрію в середовищі рідкого аміаку):  $A^- + M \rightarrow A-M^-$  ;

2) з полярними речовинами основного характеру (металоорганічні сполуки):  $R^- Me^+ + M \rightarrow R-M^- Me^+$ ;

3) взаємодія з переносом електрона від каталізатора до мономера (взаємодія з лужними металами):  $Me + M \rightarrow Me^+ M^-$ .

Механізм аніонних процесів у присутності  $NaNH_2$  або металоорганічних сполук: 1.Ініціювання (каталіз) :



**2.Ріст ланцюга:****3. Припинення росту (обрив) ланцюга – шляхом передачі на розчинник (NH<sub>3</sub>):**

Часто аніонна полімеризація проходить в умовах, де відсутні реакції обриву ланцюга й ріст проходить до повного вичерпування, зникнення мономера. Аніонні центри залишаються незмінними, тому що переміщення протона (або іншої позитивної частинки) від розчинника відсутнє. Тому такі полімерні аніони називають “живучими” полімерами. Живучі полімери утворюються в результаті використання розчинників (тетрагідрофуран, діоксан, 1,2-диметоксіетан), нездатних обривати зростаючий аніон у результаті передачі ланцюга.

Додавання, після 100% конверсії, нової порції мономера до “живучих” полімерів викликає додаткову полімеризацію. ММ у такому разі зростає, тому що число полімерних молекул не змінюється.

У разі обриву ланцюга швидкість реакції описують рівняннями, як і для катіонної полімеризації:

$$V_i = k_i [M] [кат]$$

$$V_p = k_p [M] [M]$$

$$V_0 = [M] [S]$$

$$\text{ступінь полімеризації} - \bar{x} = V_p/V_0 = k_p/k_o * [M]/ [S]$$

$$\text{швидкість полімеризації} - V = V_i \bar{x} = \frac{k_i k_p}{k_o} \frac{[M]^2 [kat]}{[S]}$$

де [S] – концентрація розчинника.

Метод полімеризації з утворенням “живучих” полімерів є унікальним способом синтезу стандартних полімерних зразків заданої ММ і степеня полімеризації.

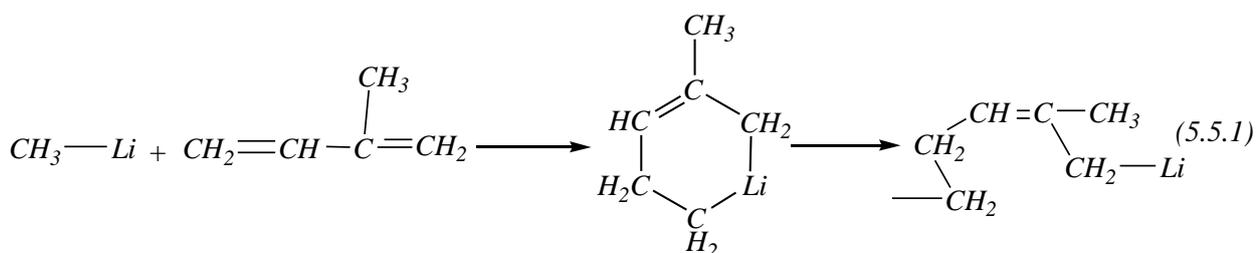
Хоча в результаті такої полімеризації не повинен проходити обрив ланцюга, присутність найменшої кількості домішок і забруднень може змінити цей стан. Треба застосовувати спеціальні методи для очистки від  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ .  $O_2$  і  $CO_2$  приєднуються до макроаніонів, утворюючи перокси- й карбоксианіони. Ці аніони недостатньо активні, і ланцюг обривається. Вода реагує з переносом протона  $H^+$ .

На практиці живучі кінці полімерів за бажанням (як правило, коли  $S=100\%$ ) обривають додаванням такого агента переносу, як вода. Величезна швидкість протікання аніонних реакцій полімеризації порівняно з радикальною полімеризацією, як і в разі катіонної полімеризації, пояснюється різницею в концентраціях ростучих аніонів і радикалів на 5–6 порядків. Для радикальної полімеризації  $[R^\bullet] = 10^{-9} - 10^{-7}$  моль/л. Для аніонної полімеризації  $[M^-] = 10^{-3} - 10^{-2}$  моль/л.[5]

### 5.5. Координаційна полімеризація і стереорегулярні полімери

Координаційна полімеризація є окремим випадком іонної полімеризації з деякими особливостями, що зумовлюють одержання стереорегулярних полімерів, які мають практичну цінність.

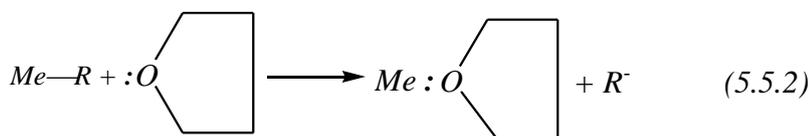
Під час такої полімеризації утворюється циклічний двоцентровий проміжний комплекс, що має вигляд чотиричленного (вінільні мономери) або шестичленного кільця (дієнові). У результаті мономер, що приєднується, має просторову орієнтацію і утворює стереорегулярний полімер.



Лі-органічні сполуки й неполярні розчинники (бензол, гексан) сприяють утворенню поліізопрену, близького за будовою до натурального каучуку (латекси з 1,4-цисструктурою):

а) на характер протікання полімеризації сильно впливає ступінь поляризації зв'язку С–Ме, який понижується зі зменшенням іонного радіуса в ряді лужних металів від К до Лі. Ще менший ступінь поляризації у Mg-органічних сполук, які є високоефективними каталізаторами одержання стереорегулярних полімерів метилметакрилату, ВХ, НАК та ін.;

б) ступінь поляризації зв'язку С–Ме можна різко збільшити, якщо додати в реакційне середовище електронодонорні розчинники (тетрагідрофуран, діоксан). Це може навіть зумовити утворення іонних пар.



У такому разі полімеризація буде проходити як звичайна аніонна, а не координаційна.

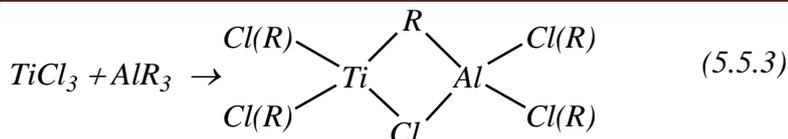
Наведені схеми полімеризації є дещо ідеалізовані, оскільки в реальному процесі реакції аніонної і координаційної полімеризація конкурують між собою. Ступінь кожного процесу регулюється природою середовища, каталізаторами, температурою.

Особливе місце серед каталізаторів координаційної полімеризації займають комплексні каталізатори Циглера–Натта, що отримали назву стереоспецифічних, оскільки вони дають стереорегулярні полімери.

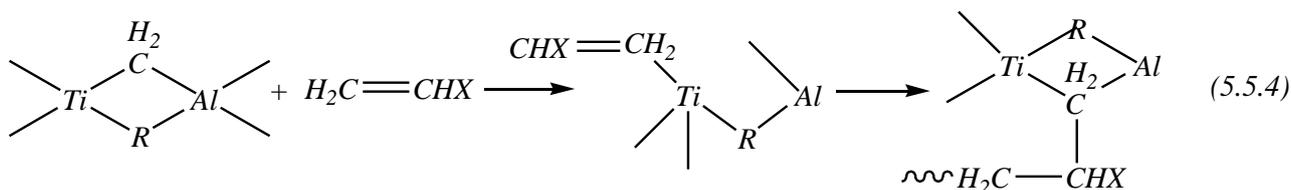
Ці каталізатори готують із двох компонентів:

- 1 – забезпечує координацію;
- 2 – забезпечує ріст полімерного ланцюга.

Каталізатори Ц–Н одержують з металоорганічних сполук або гідридів Na, Li, Ba, Al, до яких додають сполуки металів IV–VII груп періодичної системи: Ti, V, Cr, тобто елементи з незаповненою електронами проміжною оболонкою.[6] Ці елементи повинні бути в ступені окислення, меншому за максимальний, тобто повинні виявляти основні властивості (VCl<sub>2</sub>, TiCl<sub>3</sub>).

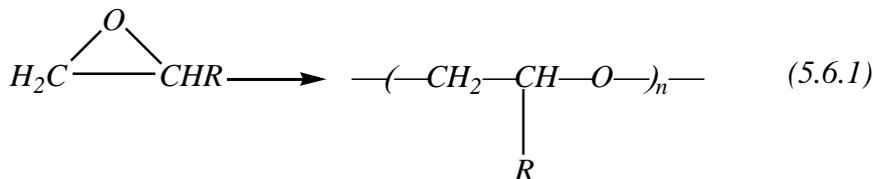


Така сполука здатна орієнтувати молекулу мономера.

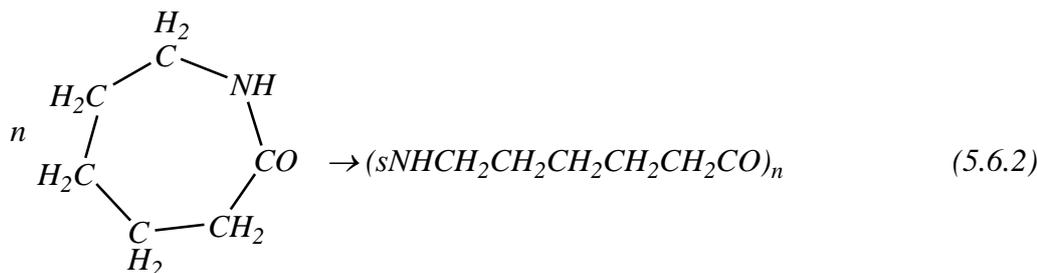


## 5.6. Полімеризація з розкриттям циклу

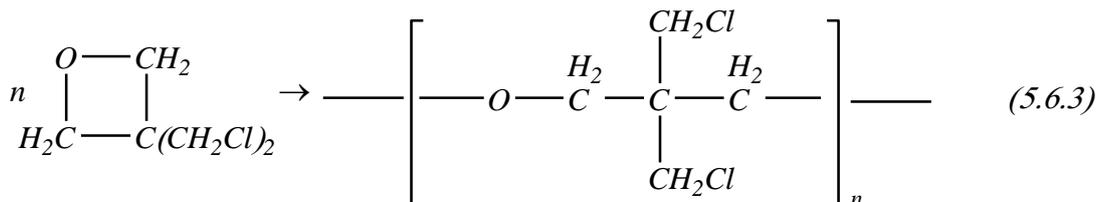
Крім розглянутих вище методів полімеризації й поліконденсації, існує ще спосіб одержання полімерів, який має велике значення останніми роками. Це – полімеризація з розкриттям циклу, тобто полімеризація циклічних мономерів, таких як циклічні ефіри, ацеталі, складні ефіри, аміди й силоскани. Процес із розкриттям циклу становить промисловий інтерес, часто включаючи полімеризацію оксидів етилену й пропілену (R = –H і –CH<sub>3</sub> відповідно).



ε-капролактаму



і 3,3-біс(хлорметил)оксетану



(Для чотиричленного циклічного ефіру, замість назви “оксетан”, може бути застосований термін оксациклобутан). Назви таких полімерів, звичайно,

базуються на назві вихідного мономера, наприклад, поліоксіетилен, поліоксипропілен, полі-ε-капролактам і полі-3,3-біс (хлорметил) оксетан. Полімери, отримані полімеризацією з розкриттям циклу, класифікують як конденсаційні полімери на підставі того, що в їх полімерному ланцюзі є функціональні групи: ефірні й амідні.

Різноманітні циклічні мономерні були успішно заполімеризовані з розкриттям циклу. Крім тих класів мономерів, що були перераховані вище, сюди належать циклічні аміни, сульфідні, полісульфідні і навіть циклоалкани. Легкість полімеризації даного циклічного мономера залежить від активності функціональної групи в циклі, від використаного каталізатора й від розміру циклу. Хоча всі три фактори обговорюються протягом усього розділу, доцільно розглянути тут вплив розміру кільця. Вплив розміру циклу на здатність мономера до полімеризації, як правило, залежить від певних факторів. Зміна активності циклічних мономерів як функція розміру циклу протилежна залежності для здатності до циклізації. Здатність до полімеризації висока для циклів, що містять 3, 4, а також 7–11 членів, і мала для п'яти- й шестичленних циклів. У сучасній практиці полімеризація з розкриттям циклу переважно обмежується мономерами, що містять менше 9 членів унаслідок недостатньої активності циклічних мономерів великого розміру.

**Механізм і кінетика полімеризації.** Полімеризація з розкриттям циклу була ініційована як іонними каталізаторами, так і каталізаторами, що являють собою молекулярні частки. Ініціювання призводить до розкриття циклу з утворенням ініціюючої частки  $M^*$ , що може бути як іоном, так і нейтральною молекулою залежно від каталізатора.

Це можна в загальному вигляді подати так:

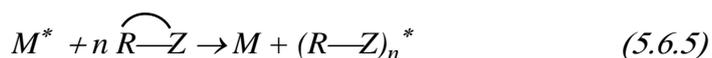


де  $Z$  – функціональна група мономера,

$C$  – іонний або молекулярний ініціатор.

До іонної полімеризації з розкриттям циклу належать полімеризація, ініційована такими каталізаторами, як:  $Na$ ,  $RO^-$ ,  $OH^-$ ,  $H^+$  і  $BF_3$ . Основним каталізатором молекулярного типу є вода. Іонні ініціатори, звичайно,

активніші, ніж молекулярні. Так, лише більш активні циклічні мономери здатні до полімеризації під впливом ініціаторів молекулярного типу. Більшість мономерів вимагає застосування більш сильних іонних ініціаторів. Іонна полімеризація з розкриттям циклу має багато загального (наприклад, вплив розчинника й протиіона) зі звичайною іонною полімеризацією. Ініціююча частка  $M^*$  росте за рахунок послідовного приєднання з розкриттям циклу багатьох мономерних молекул:



Природа процесу росту ланцюга в полімеризації з розкриттям циклу має поверхневу подібність із цим процесом під час ланцюгової полімеризації. Тільки мономер приєднується до зростаючого ланцюга на стадії росту. Частинки, більші за мономер, не реагують зі зростаючими ланцюгами. Однак полімеризації з розкриттям циклу можуть бути властиві риси як звичайної полімеризації, так і поліконденсації або обох разом. Віднесення полімеризації з розкриттям циклу до ланцюгового або східчастого процесу може бути зроблено двома шляхами. Перший шлях – це експериментальне спостереження кінетичних закономірностей, що описують полімеризацію, другий шлях – дослідження розподілу високомолекулярного полімеру, що утвориться в часі. Остання характеристика є основною, що відрізняє полімеризацію від поліконденсації. Під час полімеризації полімер з високою молекулярною масою утворюється протягом усієї реакції на протипагу повільному збільшенню молекулярної маси в результаті поліконденсації. Більшість (але не всі) процесів полімеризації з розкриттям циклу протікає як східчаста полімеризація, в якій молекулярна маса полімеру збільшується поступово протягом усього процесу. Високомолекулярний полімер утвориться лише на пізніх стадіях реакції.

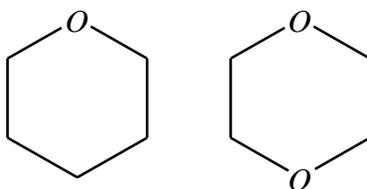
Незалежно від того, протікає полімеризація з розкриттям циклу за ланцюговим або східчастим механізмом, її кінетика може підкорятися рівнянням, подібним до рівнянь як для звичайної полімеризації, так і для поліконденсації. Багато процесів полімеризації з розкриттям циклу ускладнено наявністю рівноваги полімеризація – деполімеризація. Різні випадки будуть

проілюстровані в цьому розділі під час детального розгляду кінетики деяких типових процесів полімеризації з розкриттям циклу.

### 5.7. Циклічні ефіри

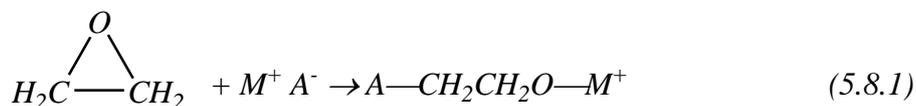
Ефірні зв'язки вирізняються великою міцністю і, відповідно до класифікації Льюїса, мають основний характер. У результаті полімеризація з розкриттям циклу може бути ініційована лише катіонними частками. Епоксиди (тричленні оксиди) є винятком з цього правила. Епоксиди полімеризуються під впливом як аніонних, так і катіонних ініціаторів завдяки високому ступеню напруженості в маленькому тричленному циклі. Ініціювання полімеризації циклічних ефірів молекулярними частками невідоме, внаслідок малої активності ефірного зв'язку.

Полімеризація простих циклічних ефірів (тобто ефірів, що містять один ефірний зв'язок) практично обмежена полімеризацією ефірів із 3-, 4- і 5-членними циклами. Вивчення циклічних ефірів більшого розміру проводили на прикладі циклічних ацеталей. Активність циклічних ефірів різного розміру підтримується згідно з передбачуваним порядком. Циклічні ефіри, що містять менше 5 або більше 6 членів, полімеризуються відносно легко. П'ятичленні циклічні ефіри полімеризуються сутужніше. Заміщені п'ятичленні циклічні ефіри й ацеталі звичайно неактивні, наприклад, 2-метилтетрагідрофуран не полімеризується. Вплив замісників на збільшення стійкості й зменшення активності циклічних з'єднань добре відомий. Шестичленні циклічні ефіри, такі як тетрагідропіран (I) і 1,4-діоксан (II)

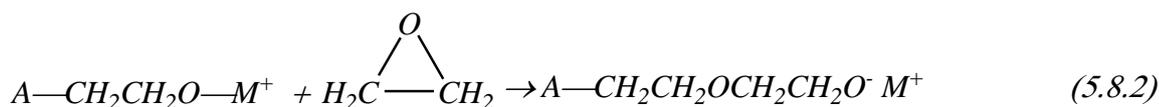


зовсім неактивні. Полімеризація не протікає в широкому інтервалі досліджених умов реакції.

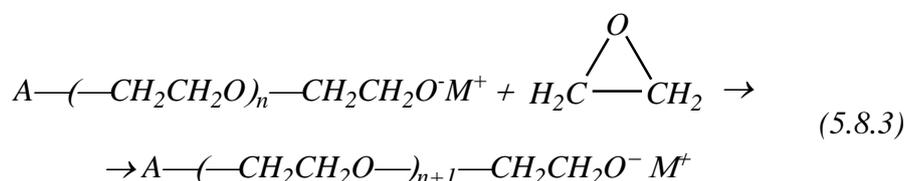
**Аніонна полімеризація епоксидів.** Аніонна полімеризація епоксидів, таких як оксиди етилену й пропілену, може бути ініційована гідроксидами, алкоксидами, оксидами металів, металоорганічними з'єднаннями й іншими підставами. Так, полімеризація оксиду етилену за участі каталізатора  $M^+A^-$  включає стадію ініціювання,



за якою слідує стадія росту ланцюга.

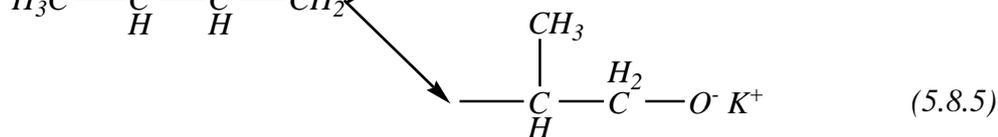
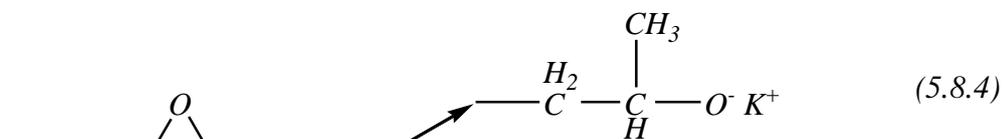


Останню реакцію в загальному вигляді можна подати так:



Часто під час полімеризації епоксидів процес має характеристики полімеризації з утворенням живучих полімерів, у результаті якої не відбувається обриву ланцюга під час відсутності спеціально доданих агентів.[5]

Полімеризація несиметричного епоксиду, такого як оксид пропілену, допускає можливість двох різних місць в епоксидному циклі (атоми вуглецю 1 і 2) для нуклеофільної реакції з розкриттям циклу. У такому разі можливе утворення двох зростаючих часток залежно від місця протікання реакції.



Хоча з першого погляду може здатися, що структура полімеру, яка утвориться при цьому, буде різною, але це не так. Структура полімеру однакова в обох випадках, за винятком незначної різниці в кінцевих групах. Однак дослідження каталітичного приєднання невеликих молекул, таких як вода й

спирти, до епоксидного кільця (з утворенням гліколей або ефіроспиртів відповідно) вказують на те, що внаслідок менших стеричних утруднень атака йде майже винятково на вуглець 2 (рівн. 5.8.5).

Аніонна полімеризація епоксидів, звичайно, є східчастою полімеризацією, під час якої молекулярна маса полімеру наростає повільно в міру його утворення. Але вирази для швидкості й ступеня полімеризації дивно схожі на ці ж вирази для процесу утворення живучих полімерів. Так, швидкість полімеризації оксиду етилену, що каталізується метилатом натрію, може бути подана так:

$$R_p = \frac{-d[C_2H_4O]}{dt} = k_p[CH_3O^-Na^+][C_2H_4O]. \quad (1)$$

Однак з розгляду відносних швидкостей реакцій ініціювання й росту ланцюга випливає, що не всі процеси аніонної полімеризації епоксидів протікають східчасто. Полімеризація оксиду пропілену, каталізована їдким калієм, є, як встановлено, ланцюговою реакцією. Молекулярна маса полімеру, що утвориться, залишається практично постійною протягом усієї реакції. У цьому випадку реакція ускладнюється тим, що є, очевидно, поверхневою, тобто протікає на поверхні гідроксиду калію.

Коли молекулярна маса полімеру повільно підвищується в міру протікання процесу, ступінь полімеризації в момент часу може бути представлений відношенням концентрації прореагованого мономера до початкової концентрації каталізатора, тобто

$$\bar{X}_n = \frac{[C_2H_4O]_0 - [C_2H_4O]_t}{[CH_3O^-Na^+]_0} \quad (2)$$

або у загальному вигляді:

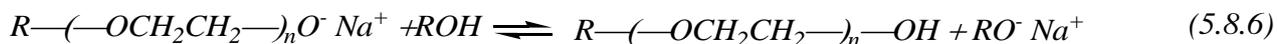
$$\bar{X}_n = \frac{[M]_0 - [M]_t}{[C]}, \quad (3)$$

де нуль в індексі позначає початкові концентрації,  $[C]$  – концентрація каталізатора.

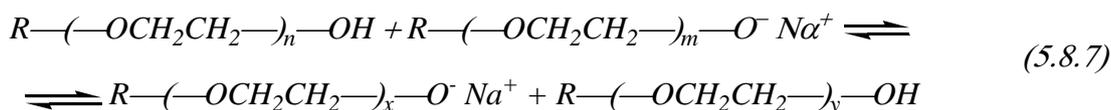
### Реакції обміну

Багато процесів полімеризації епоксидів, такі як реакції, що каталізуються алкоголями й гідроксидами, проводяться в присутності

спирту (звичайно, того, алкоголят якого використовується). Спирт застосовують для одержання гомогенної системи шляхом розчинення каталізатора. За цих умов можлива обмінна реакція між зростаючим ланцюгом і спиртом:



Подібні реакції обміну можливі також між тими, що знову утворилися у рівнянні 13 полімерним спиртом та іншими зростаючими ланцюгами:



де  $(n + m) = (x + y)$ .

Ці реакції обміну, еквівалентні реакціям передачі ланцюга, будуть зменшувати молекулярну масу полімеру. Ступінь полімеризації, в такому разі, буде визначатися рівнянням

$$\bar{X}_n = \frac{[M]_0 - [M]_t}{[C]_0 + [ROH]_0}, \quad (4)$$

тому що кожен молекулу спирту можна вважати відповідною частці каталізатора, що забезпечує утворення зростаючих ланцюгів.

Кілька відмінних кінетичних ситуацій може виникнути у зв'язку з відносними швидкостями реакцій ініціювання, обміну й росту ланцюга. Якщо швидкість ініціювання значно більша від швидкості росту, то ініціювання закінчується, в основному, перш ніж почнеться ріст ланцюга, і полімеризація протікає відповідно до рівняння 10 аж до її завершення. Усі полімерні ланцюги починають рости, у той же час молекулярно-масовий розподіл є дуже вузьким, як і в разі реакції утворення живучих полімерів. Однак якщо швидкість ініціювання мала, то деякі ланцюги починають рости, у той час як інші ще не ініційовані. Полімеризація протікає з початковим періодом, під час якого швидкість реакції збільшується в міру перетворення каталізатора в зростаючі частки, а потім стає постійною. Молекулярно-масовий розподіл розширюється, тому що ланцюги ростуть протягом різних проміжків часу. Вплив реакції обміну залежить від відносної кислотності доданого й полімерного спиртів. Реакція обміну протікає протягом усієї полімеризації, якщо кислотність цих

двох спиртів приблизно однакова. Швидкість полімеризації за таких умов не змінюється, у той час як ступінь полімеризації зменшується, а молекулярно-масовий розподіл стає ширшим.

Якщо ж доданий спирт  $ROH$  більш кислий, ніж полімерний, то він весь прореагує з першими утвореними частками, які зростають,

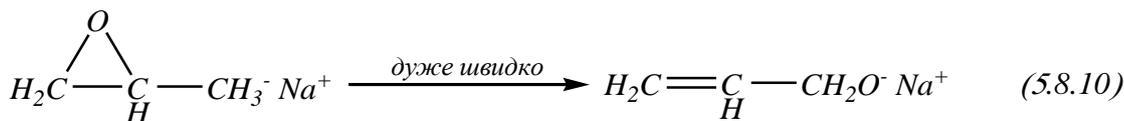
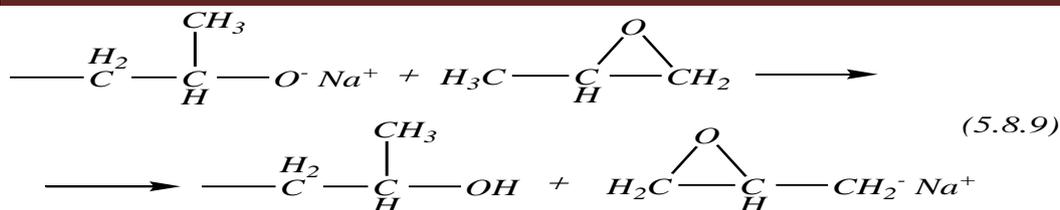


перш ніж почнеться реакція полімеризації. Молекулярно-масовий розподіл буде в такому разі вузьким, так само, як під час відсутності спирту. Різниця полягає в тому, що невелика кількість мономера перетворюється в спирт  $ROCH_2CH_2OH$ . Початкова швидкість полімеризації буде, ймовірно, зменшуватися, тому що реініціювання за допомогою  $RO^- Na^+$ , звичайно, відбувається повільно внаслідок відносно високої кислотності  $ROH$ . Швидкість полімеризації буде зростати й потім стане постійною, коли весь спирт вступить у реакцію обміну (рівн. 5.8.8).

Якщо спирт  $ROH$  менш кислий, ніж полімерний спирт, на швидкості полімеризації це не позначається. Обмін іде на останніх стадіях полімеризації, супроводжуючись розширенням молекулярно-масового розподілу.

### ***Передача ланцюга на мономер***

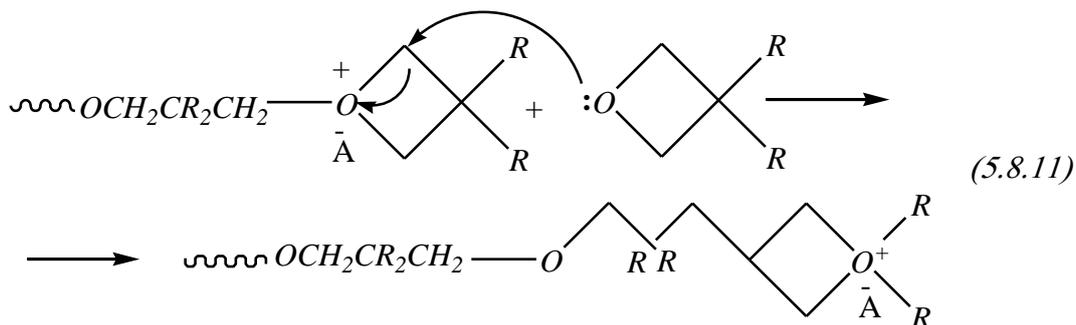
Під час полімеризації епоксидів переважають полімери низької молекулярної маси: звичайно, менше 5000 і рідко – 10000. Причиною цього обмеження є відносно низька активність епоксидного кільця стосовно росту ланцюга під час аніонної полімеризації і наявність небажаної реакції передачі ланцюга на мономер. Останнє особливо важливе у заміщених оксидах етилену, таких як оксид пропілену. Реакція передачі ланцюга включає відщеплення водню від алкільного замісника в епоксидному циклі й подальше дуже швидке розщеплення кільця з утворенням аніона алілового ефіру.



Математична обробка даних про вплив реакції передачі ланцюга на мономер, на ступінь полімеризації трохи відрізняється від раніше описаної для випадку передачі ланцюга в радикальній та іонній полімеризації. Коли реакція обміну протікає дуже швидко (рівн. 13), швидкість зникнення мономера може бути представлена сумою швидкостей реакцій росту й передачі ланцюга.

### Катіонна полімеризація циклічних ефірів

Ріст ланцюга під час катіонної полімеризації циклічних ефірів, звичайно, розглядається як процес, що протікає через утворення третинного іона оксонію (III), наприклад, під час полімеризації 3,3-біс(хлорметил)оксетану ( $R = \text{CH}_2\text{Cl}$ ):



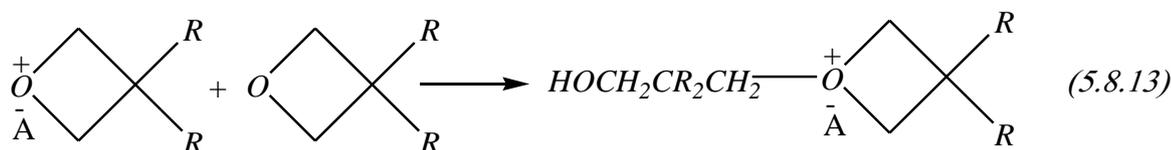
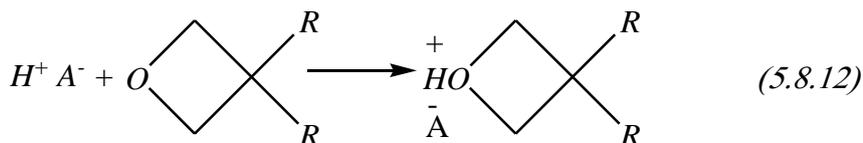
де  $\text{A}^-$  – протиіон.

Ріст ланцюга являє собою нуклеофільну атаку атома кисню мономера на  $\alpha$ -вуглецевий атом іона оксонію. Багато які полімеризаційні процеси є рівноважними, у них полімерні ланцюги досягають обмеженої величини, що відповідає рівновазі ріст ланцюга – розпад ланцюга.

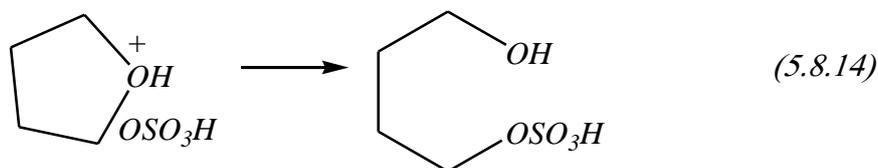
**Ініціювання.** Каталітичні системи, застосовувані для катіонної полімеризації алкенів, можуть бути використані для одержання зростаючої частки – третинного іона оксонію [1, 2, 8, 9].

**Протонні кислоти.** Дуже сильні протонні кислоти, такі як концентрована сірчана, трифтороцтова або фторосірчана, ініціюють полімеризацію, утворивши

спочатку вторинний іон Оксенію, який реагує з іншою мономерною молекулою з утворенням третинного іона оксонію.

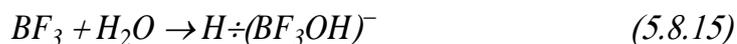


Цей тип ініціювання обмежений нуклеофільністю аніона  $A^-$ , що утворюється з протонної кислоти. У не дуже сильних кислот аніон досить нуклеофільний, щоб конкурувати з мономером за протон або за вторинний іон оксонію. Так, навіть сірчана кислота за концентрації 10 мол.% недостатньо сильна, щоб полімеризувати тетрагідрофуран. Іон бісульфату більш нуклеофільний, ніж тетрагідрофуран; протонований тетрагідрофуран реагує переважно з бісульфат-протиіоном



замість того, щоб утворити третинний іон оксонію. Присутність води в реакції полімеризації, ініційованої сильними кислотами, може також зумовити обрив реакції, тому що нуклеофільність її достатня для конкуренції з мономером за вторинний іон оксонію.

**Кислоти Льюїса.** Для ініціювання полімеризації можуть бути використані кислоти Льюїса, такі як  $\text{BF}_3$  і  $\text{SnCl}_4$ . Ці каталізатори майже завжди вимагають присутності води (або якого-небудь іншого з'єднання з кислотним воднем) як співкаталізатора. Взаємодія між каталізатором і співкаталізатором зумовлює утворення комплексу, наприклад,



який ініціює полімеризацію, діючи як протонна кислота в рівнянні 21. Для невеликої кількості каталізаторів присутність співкаталізатора не є

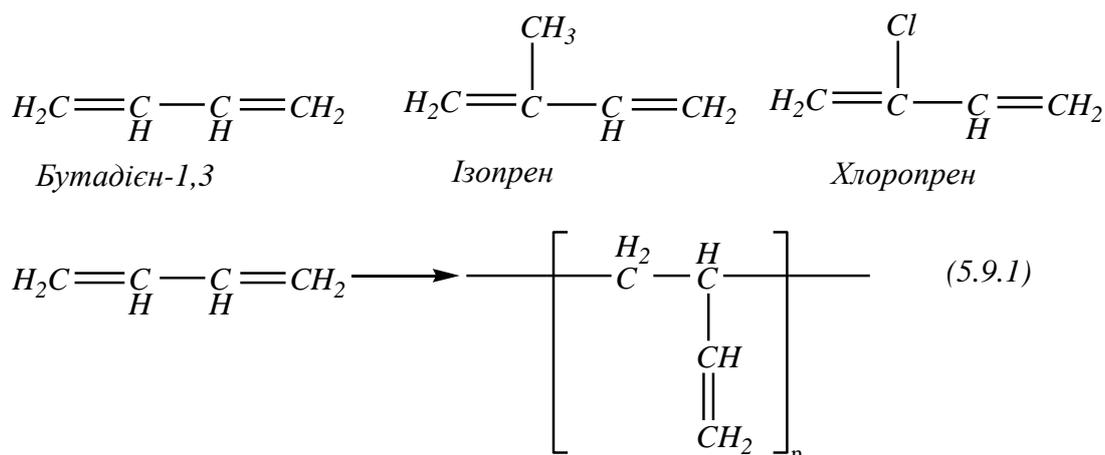
обов'язковою. Так, повідомлялося, що  $\text{PF}_5$  і  $\text{SbCl}_5$  ініціюють полімеризацію тетрагідрофурану, хоча завжди важко експериментально встановити відсутність слідів води або інших домішок, що можуть діяти як співкаталізатори. Якщо ініціювання дійсно протікає під час відсутності співкаталізатора, то це може відбуватися завдяки диспропорціонуванню каталізатора з утворенням катіонних часток.

### 5.9. Полімеризація бутадієну-1,3

#### (1,2- і 3,4-полімеризація)

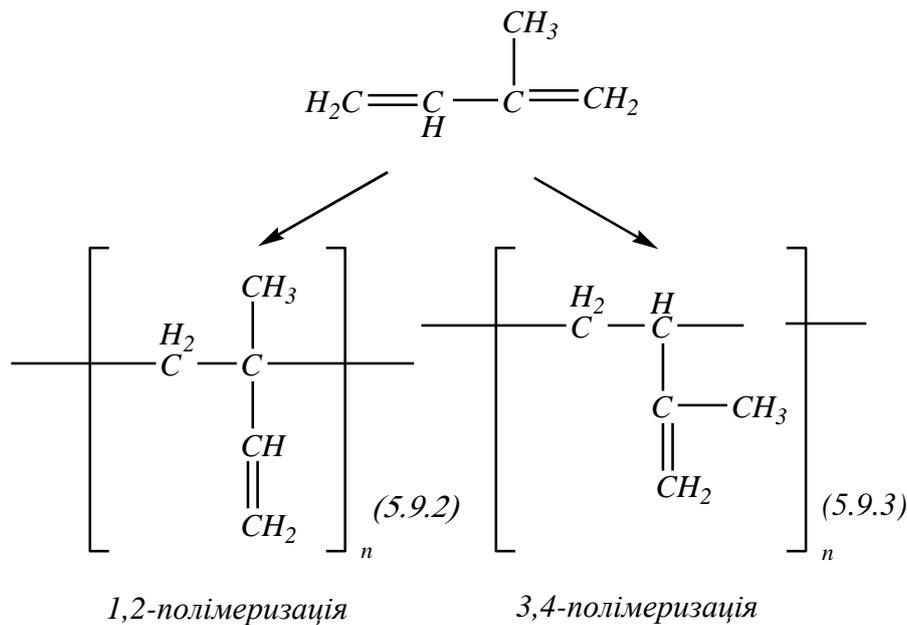
У результаті полімеризації дієнів-1,3, наприклад, бутадієну, ізопрену й хлоропрену, можливе утворення полімерів з оптичною й геометричною ізомерією. Полімеризація таких мономерів по одному з подвійних зв'язків дає можливість вияву оптичної ізомерії.

Так, під час 1,2-полімеризації бутадієну може виходити ізотактичний, синдіотактичний і атактичний 1,2-полібутадієн:



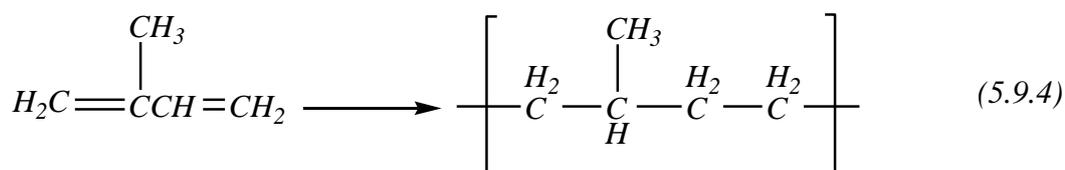
Отже, утворяться полімери таких же типів, що й у результаті полімеризації монозаміщених олефінів, тому сполуки можна виразити формулами (5.9.1). Для полімеризації хлоропрену й ізопрену характерна ще більша кількість можливих структур, тому що в разі заміщення різних подвійних зв'язків утворюються різні ізомери. На відміну від полімеризації бутадієну, 1,2 і 3,4-полімеризація хлоропрену й ізопрену призведе до утворення різних продуктів. Крім того, у такому разі можливе утворення шести структур, що відповідають двом ізотактичним, двом синдіотактичним і двом атактичним

полімерам. Так, наприклад, поліізопрен має структури з трьома різними формами для кожної структури.[7]

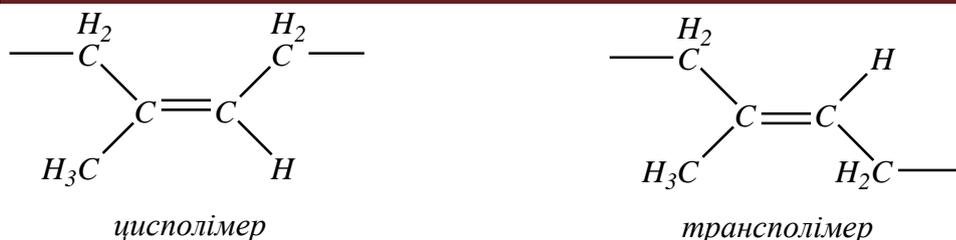


### 1,4-Полімеризація

Великий практичний інтерес викликають продукти 1,4-полімеризації сполучених дієнів-1,3, наприклад, ізопрени.



У результаті 1,4-полімеризації виходить полімер (рівн. 5.9.4), що містить повторюваний подвійний зв'язок  $>\text{C}=\text{C}<$ . Такий подвійний зв'язок є центром стеричної ізомерії, тому що стає можливим існування цис- і трансконфігурації. У цисконфігурації полімерні сегменти, зв'язані з атомами вуглецю подвійного зв'язку, розташовуються по одному боці від подвійної зв'язки, тоді як у трансконфігурації вони по різні боки її. Якщо всі подвійні зв'язки в полімері мають однакову конфігурацію, то можна говорити про існування двох по-різному впорядкованих (тактичних) полімерних структур – геометричних ізомерів  $(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CR}-\text{CH}_2-)$ .



У рівн. 5.9.7 наведені структури цис- і трансполімерів 2-заміщеного бутадієну. Для позначення їхньої стереохімії вживають префікси цис-1,4- і транс-1,4-, наприклад, цис-1,4-поліізопрен і транс-1,4-поліізопрен. У разі статистичного розташування трансконфігурацій виходить атактичний полімер. Чергування цис- і трансконфігурацій, подібне із синдіотактичним розташуванням у полімерах алкенів, майже ніколи не зустрічається.

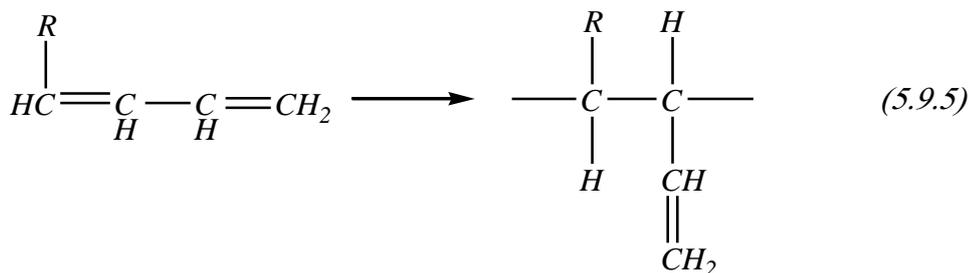
### Полімеризація 4-моно- і 1,4-дизаміщених бутадієнів-1,3

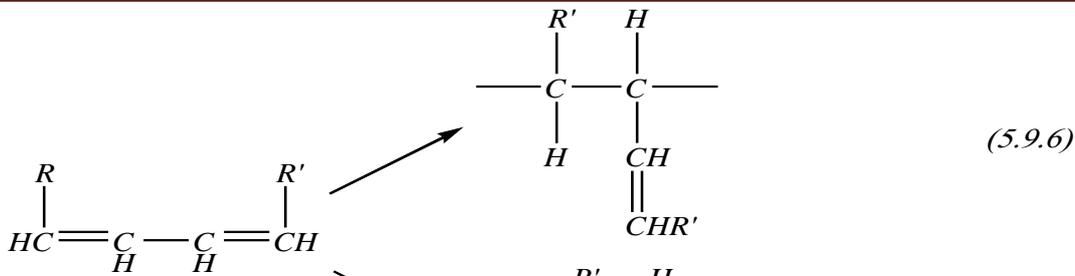
#### 1,2- і 1,4-полімеризація

Особливий інтерес викликає полімеризація 4-моно- і 1,4-дизаміщених бутадієнів-1,3 (структури X і XI відповідно):

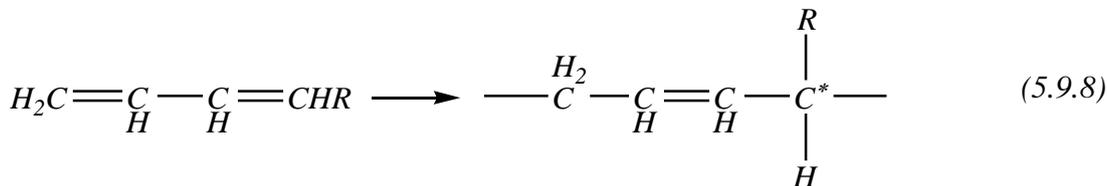


1,2-полімеризація мономерів обох типів (рівн. 5.9.5 і 5.9.6), а також 3,4-полімеризація 1,4-дизаміщених дієнів-1,3 (рівн. 5.9.7) спричиняють утворення полімерів з двома “асиметричними” центрами:





1,4-полімеризація монозаміщених дієнів викликає особливий інтерес, оскільки вона може призводити до утворення полімерів з геометричною й оптичною ізомерією. У результаті 1,4-полімеризації 4-заміщеного бутадієну-1,3



можливе утворення дев'яти дитактичних полімерів, складених з різних геометричних і оптичних ізомерів. Подвійні зв'язки можуть мати цис-, транс- або статистичні конфігурації, кожна з них, у свою чергу, може сполучатися з ізотактичною, синдіотактичною або атактичною конфігурацією при асиметричному атомі вуглецю (C\*). Так, як приклад на рис.5.4 наведені всі ізотактичні трансструктури і всі синдіотактичні трансструктури, що утворяться в результаті

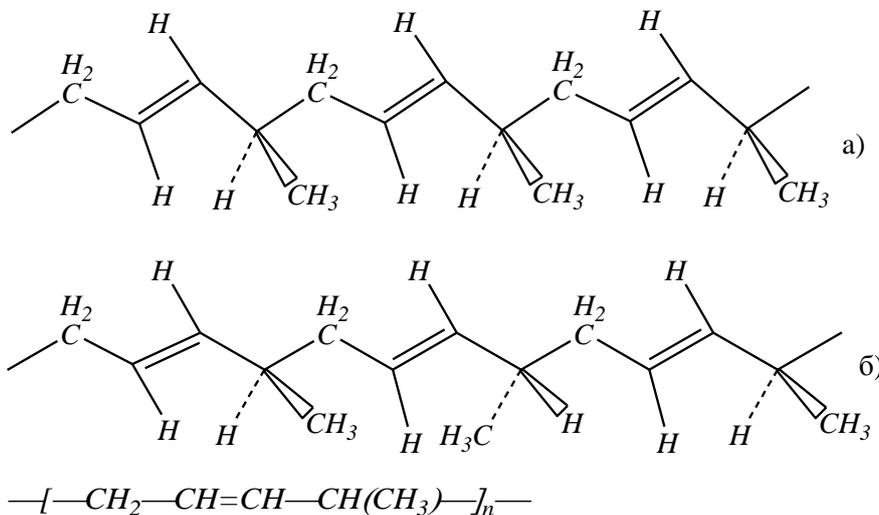
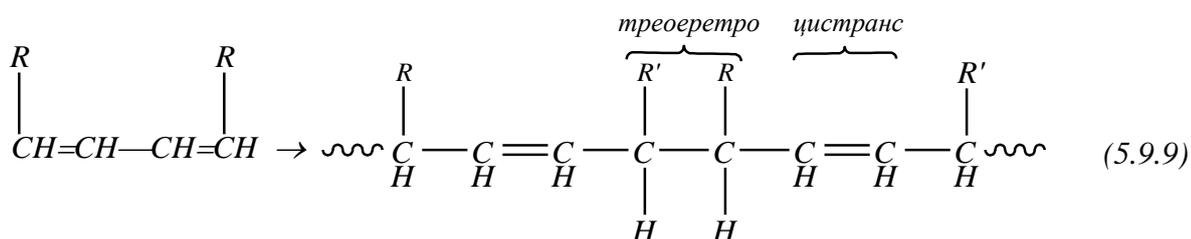
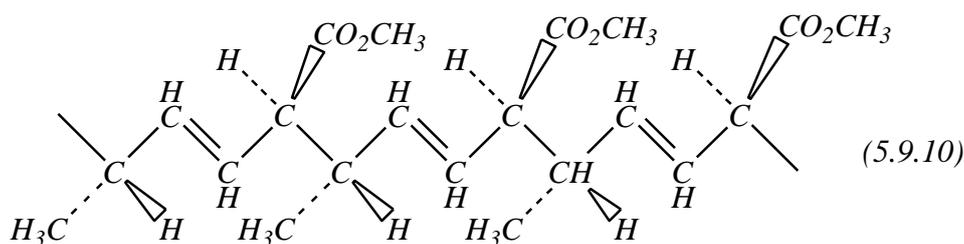


Рис. 5.4 Дві стереорегулярні структури 1,4пентадієну-1,3  
 а) ізотронстактичний;  
 б) синдіотранстактичний.

**1,4-полімеризації пентадієну-1,3.** У назві полімерів з оптичною й геометричною ізомерією спочатку відбиває оптична ізомерія, наприклад, назва ізотранстактичний 1,4-поліпентадієн-1,3 або  $it$ -[транс- $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_3)$ ] $_n$  належить до всіх ізотактичних трансструктур, а для всіх синдіотактичних трансструктур 1,4-поліпентадієну-1,3 застосовують позначення синдіотранстактичний 1,4-поліпентадієн-1,3 або  $st$ -[транс- $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_3)$ ] $_n$ . 1,4-полімеризація 1,4-дизаміщених бутадієнів-1,3 призводить до полімеру (5.9.9),



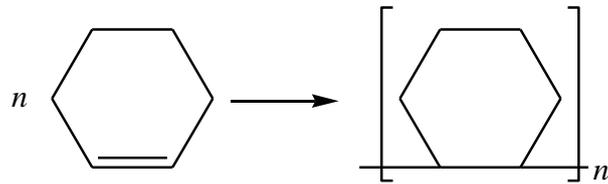
який може бути тритактичним, тому що в його повторюваній ланці є три центри стеричної ізомерії: один центр геометричної і два центри оптичної ізомерії. У такому разі для позначення двох асиметричних атомів вуглецю, що перебувають у положенні 1,2 у полімерному ланцюзі, за аналогією з полімерами 1,2-дизаміщеного етилену, полімер (5.9.10), наприклад, називають еритро-діізотранстактичним 1,4-поліметилсорбатом або  $eit$ -[транс- $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)$ ] $_n$ .



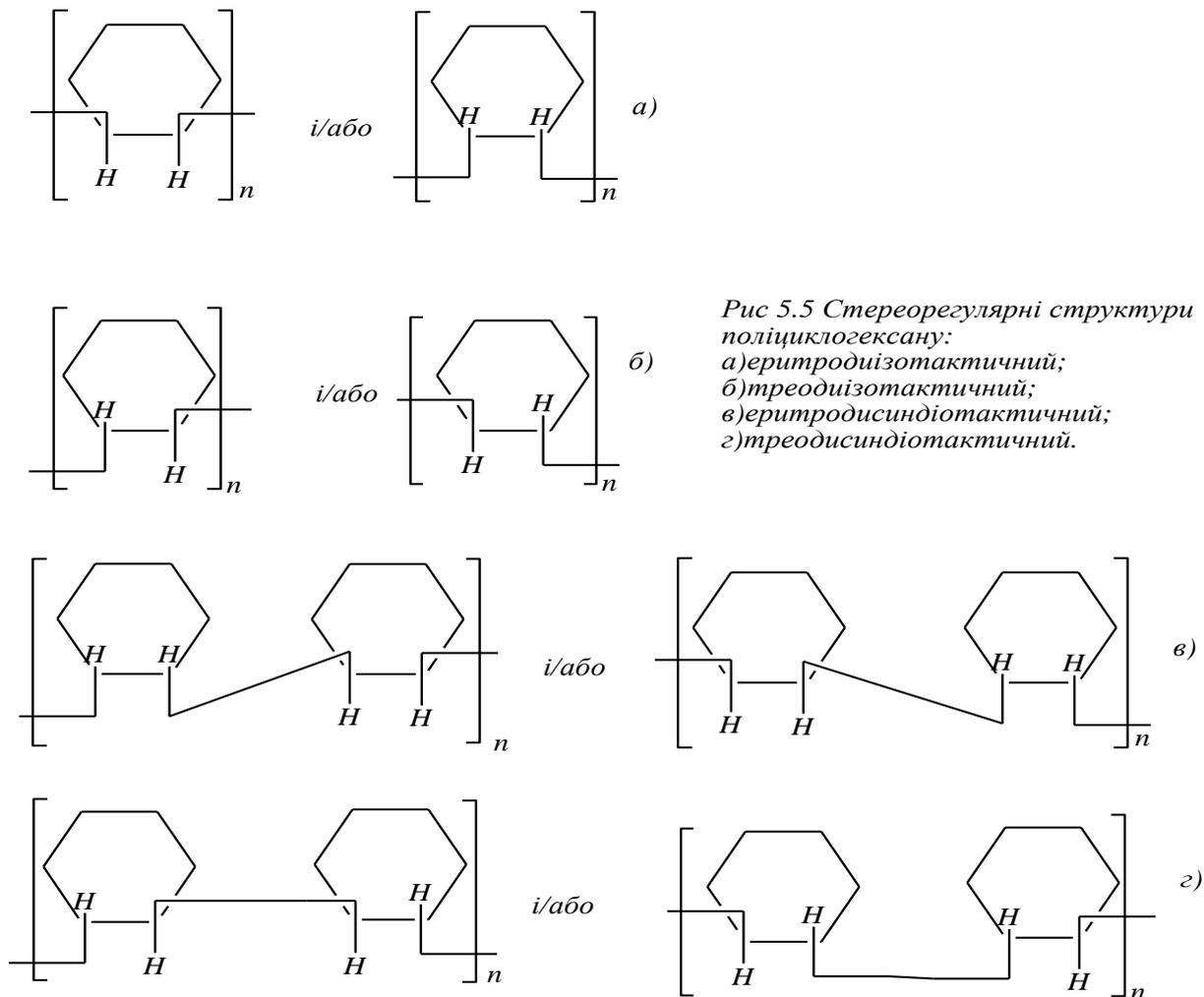
1,4-полімеризація 4-моно- і 1,4-дизаміщених бутадієнів також викликає особливий інтерес, оскільки оптична ізомерія в структурах (5.9.8) і (5.9.9) зумовлена дійсною асиметрією. Приєднання подвійного зв'язку безпосередньо до центра стеричної ізомерії робить його суто асиметричним атомом вуглецю. Тому в таких полімерах можлива оптична активність.

## Циклополімери

До прояву стеричної ізомерії здатні полімери, що містять кільця, зв'язані з основним ланцюгом. У таких полімерів є два центри широкі асиметрії – два вуглецеві атоми, якими цикл приєднаний до основного ланцюга. На цій підставі до утворення поліциклогексену з



циклогексену застосовні ті ж самі положення, що й до полімеризації 1,2-дизаміщеного алкену. У результаті полімеризації кожен атом вуглецю, що при подвійному зв'язку, стає асиметричним. На мал. 2 наведені чотири можливі упорядковані структури. Еритроструктурами є структури, для яких характерна цисконфігурація залишків полімерних ланцюгів, приєднаних до циклу; для треоstruktur характерна трансконфігурація таких залишків.



## РОЗДІЛ 6. ФІЗИЧНИЙ СТАН, МОРФОЛОГІЯ ПОЛІМЕРІВ

Тверді ВМС відрізняються від НМС фізичним станом або морфологією, тобто надмолекулярною структурою полімерів.

Більшість полімерів є одночасно твердими кристалічними речовинами і високов'язкими рідинами. На рентгенограмах і електроннограмах полімерів знаходять ділянки, характерні для просторово впорядкованих кристалічних речовин, а також дифузні ділянки, типові для рідин.

Для позначення впорядкованих областей застосовують термін “кристалічний”, а неупорядкованих – “аморфний”. Окремі полімери можуть бути повністю кристалічні або повністю аморфні. Більшість полімерів характеризується частковою кристалічністю, тобто є напівкристалічними (або семікристалічними). Природа кристалічності полімерів є предметом багаторічної дискусії. У 30-х роках поширеною була міцелярна теорія морфології полімерів, у кінці 50-х – ламелярна теорія.

Згідно з міцелярною теорією полімери складаються з невеликих упорядкованих кристалічних ділянок, які називають кристалітами. Кристаліти вкраплені в неупорядковану аморфну масу полімеру. Причому одна макромолекула може входити в декілька кристалітів. Сегменти ланцюга між кристалітами утворюють неупорядковану аморфну основу полімеру.

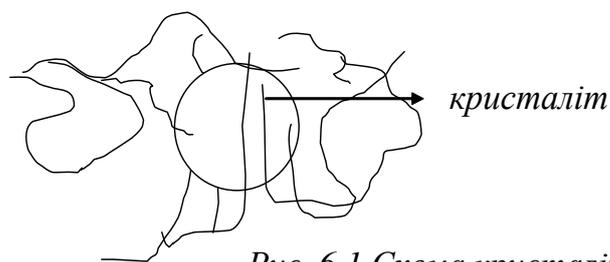


Рис. 6.1 Схема кристалічної ділянки полімеру.

Ламелярна теорія (теорія складання ланцюгів) розвинулась після одержання з розчинів полімерів монокристалів у вигляді пластин, названих ламелями. Згідно з цією теорією під час кристалізації макромолекули

накладаються самі на себе, як стрічки. Це дістало підтвердження в дифракційних картинках полімерів, що кристалізуються з розчинів і розплавів.

За теорією семікрystalіти є кристалами, що виникли внаслідок складання ланцюгів з певною кількістю дефектів. Дефекти (аморфні області) виникають унаслідок нерегулярності упаковки, заплутаності ланцюгів, сорбованих домішок і т.п.

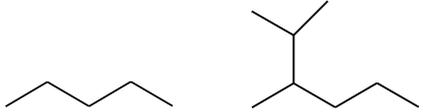
Теорія складання ланцюгів найбільш придатна для висококристалічних полімерів. Для полімерів з середнім і низьким ступенем кристалічності більше прийнятна міцелярна теорія, яка розглядає полімер як двофазну систему, що складається з кристалітів, вкраплених у некристалічну, аморфну масу полімеру.

Ступінь і тип кристалічності експериментально оцінюють за зміною густини, температури плавлення, дифракцією електронів і рентгенівських променів [8].

### Фактори, що визначають кристалічність

Завжди важливо знати тенденцію полімерів до кристалізації, оскільки кристалічність впливає на термічні й механічні властивості полімеру.

Щільна упаковка полегшується для полімерних ланцюгів, що мають регулярну структуру (ПВХ, полістирол, поліметилметакрилат).

Лінійність ланцюга: ПЕ  .

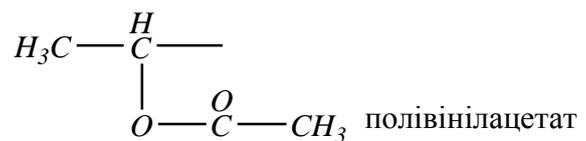
Гнучкість ланцюга: наявність жорстких (циклічних) фрагментів в основному ланцюгу зменшує кристалічність.

$-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{Ar}-\text{CO}-)_n-$  – поліетилентерефталат.

Значна гнучкість (полісілоксани, натуральний каучук) не дозволяє кристалізуватись полімерам, бо через високу гнучкість конформації макромолекул не фіксуються ( $\text{SiO}-$ ;  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ). Такі полімери практично повністю аморфні й мають важливу властивість – еластичність.

Міжмолекулярна взаємодія: сильні водневі зв'язки в поліамідах призводять до високої кристалічності  $-\text{CO}-\text{NH}-$ .

Наявність громіздких замісників в основному ланцюгу зменшує кристалічність –



У реальному полімері всі фактори накладаються один на одного.

### 6.1. Теплові переходи в полімерах

Для полімерів існує два основних типи температур: температура плавлення  $T_{пл}$  і температура склування  $T_{ск}$  (для промислових полімерів це здебільшого інтервал температур).

Температура плавлення – це температура плавлення кристалічної фази полімеру.

Температура склування – це температура, за якої аморфні ділянки полімеру набувають властивостей, характерних для склоподібного стану – крихкості, жорсткості, міцності.

Різницю між цими тепловими переходами можна легко зрозуміти, розглядаючи зміни, що проходять у розм'якшеному (рідкому) розплаві полімеру в результаті його охолодження.

Зі зменшенням температури поступальна, коливальна й обертальна енергії в макромолекулі зменшуються. Коли сумарна енергія молекули зменшиться до величини, за якої поступальна енергія практично відсутня, стає можливою кристалізація полімеру. Макромолекули можуть приймати впорядковане розміщення й таким чином реалізується кристалізація. Температура, за якої проходить цей процес, і є температурою плавлення. Але якщо вимоги симетрії не задовольняються (стеричні утруднення), то кристалізація не проходить. У разі подальшого охолодження енергія макромолекул зменшується і після досягнення  $T_{ск}$  сегментальний рух полімерних ланцюгів припиняється через сильне ослаблення обертання зв'язків[27].

Можливість реалізації в полімері одного або двох теплових переходів залежить від його морфології. Повністю аморфні полімери характеризуються тільки  $T_{ск}$ , а повністю кристалічні мають тільки  $T_{пл}$ .

Більшість полімерів (семікристалічних) за  $T_{пл}$  кристалізуються частково. Для них характерна і  $T_{пл}$ , і  $T_{ск}$  (Табл.6.1).

Теплові переходи легко заміряти за зміною питомого об'єму й теплоємності.

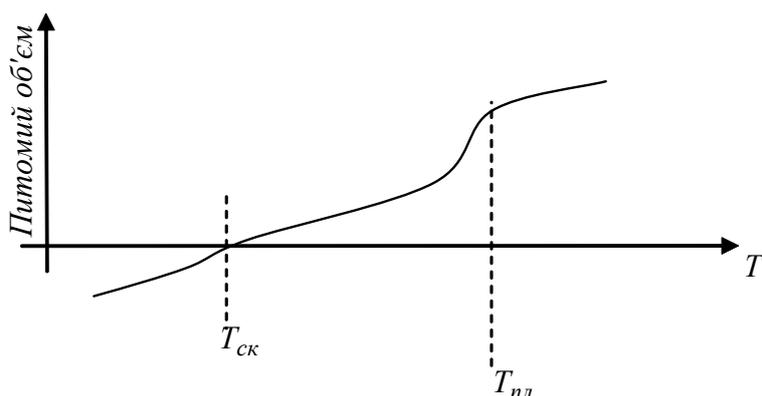


Рис. 6.2 Графічне відображення теплового переходу полімеру.

$T_{пл}$  – фазовий перехід першого роду з різкою зміною питомого об'єму.

$T_{ск}$  – фазовий перехід другого роду; характеризується тільки зміною температурного коефіцієнта питомого об'єму.

$T_{пл}$  і  $T_{ск}$  впливають на механічні властивості полімеру й визначають інтервал температур його використання.

Таблиця 6.1.

#### Термічні переходи $T_{ск}$ , $T_{пл}$ у полімерах

Полімер	Елементарна ланка	$T_{ск}$ , $^{\circ}\text{C}$	$T_{пл}$ , $^{\circ}\text{C}$
Полідиметилсилоксан	$-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$	-123	-85÷-65
Поліетилен	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	-115	137
Поліоксіетилен	$-\text{CH}_2-\text{O}-$	-85	181
Поліізопрен (нат. каучук)	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-$	-73	14
Поліізобутилен	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$	-73	44

Поліпропілен	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$	-20	176
Полівінілфторид	$-\text{CH}_2-\text{CHF}-$	-20	200
Полівініліденхлорид	$-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-$	-19	190
Полівінілацетат	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCOCH}_3)-$	28	–
Поліхлортрифторетилен	$-\text{CF}_2-\text{CClF}-$	45	220
Полі-ε-капролактам	$-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}-\text{NH}-$	50	223
Полігексаметилендіамінадипінат	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6-\text{NHCO}-(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	69	265
Поліетиленглікольтерефталат	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-$	81	212
Полівінілхлорид	$-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$	100	240
Полістирол	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$	105	200
Поліметилметакрилат	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)-$	105	306

### Закономірності для температур склування ( $T_{\text{ск}}$ ) і плавлення ( $T_{\text{пл}}$ ) у ВМС

Полімери з низькою  $T_{\text{ск}}$ , як правило, мають низьку  $T_{\text{пл}}$  і навпаки, оскільки полімерні ланцюги, які важко піддаються обертанню навколо зв'язків, необхідному для склоподібного переходу, важко плавляться.

Сильна міжмолекулярна взаємодія (полярність, водневі зв'язки) зумовлює сильні кристалізаційні зв'язки й зумовлює високі  $T_{\text{пл}}$ .

Підвищена жорсткість основного ланцюга за рахунок декількох великих бокових замісників (політетрафторетилен) або об'ємного замісника (поліSt) дає високі  $T_{\text{ск}}$ .

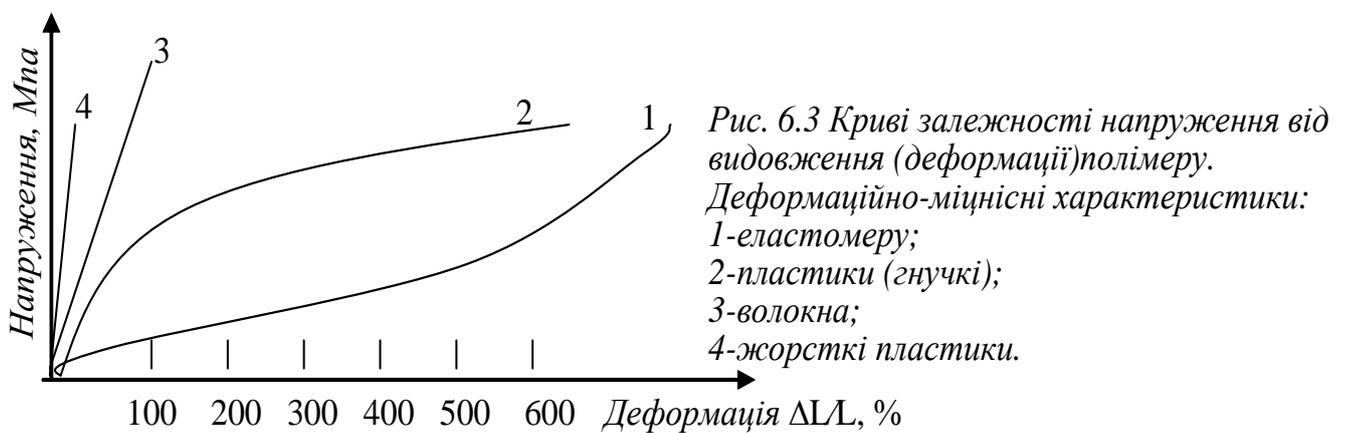
$T_{\text{пл}}$  полімерів з жорсткими циклічними групами в основному ланцюгу (ПЕТФ, триацетатцелюлози) висока.

Дуже гнучкі ланцюги (полісилоксан, каучук) дають низькі  $T_{\text{ск}}$  і  $T_{\text{пл}}$ .

Однак треба зрозуміти, що  $T_{\text{ск}}$  і  $T_{\text{пл}}$  не характеризують прямо ступінь кристалічності чи аморфності. Якщо порівняти ПЕ і полігексаметилендіамінадипінат, то ПЕ, маючи просту й регулярну структуру, кристалізується легше і швидше та має ступінь кристалічності більше 80%, а поліамід – 50%, хоча температура плавлення значно вища в поліаміду.

## 6.2. Механічні властивості ВМС

Основними властивостями, що визначають цінність полімеру, є його механічні властивості – деформація, міцність, твердість, текучість під навантаженням. Для визначення механічних властивостей досліджують поведінку полімеру в момент дії на нього навантаження й визначають деформацію до моменту руйнування зразка. Результати подають у вигляді кривих залежності напруження від видовження (деформації). Напруження виражають у Мпа ( $\text{кг/см}^3$ ,  $\text{Н/мм}^2$ ), видовження – як відносне збільшення довжини зразка полімеру.



Деформаційно-міцнісну поведінку полімеру характеризують 4 найбільш важливими величинами:

- модуль – опір деформації, визначається відношенням напруження на одиницю сечення зразка до відносного видовження ( $\text{tg}$  кута нахилу);
- розривна міцність – напруження, необхідне для розриву зразка;
- розривне видовження – деформація в момент розриву;
- еластична деформація – еластичність, оцінюється ступенем зворотної деформації (залишкова деформація).

Високою міцністю й малим видовженням характеризуються полімери високого ступеня кристалічності і з високою  $T_{\text{ск}}$ , а полімери з низьким ступенем кристалічності й низькою  $T_{\text{ск}}$  мають високе видовження й низьку міцність.

**Еластомери, волокна, пластмаси.** Різницю між волокнами, пластиками й еластомерами легко зрозуміти, розглянувши типові деформаційно-міцнісні залежності.

Еластомери можуть мати дуже велику деформацію (до 500–1000%) в умовах відносно невеликих навантажень. Це будуть полімери з відносно низькою  $T_{ск}$ , аморфні, з високою рухомістю полімерних ланцюгів. Але для того, щоб деформація швидко релаксувалась (еластичність), необхідне невелике зшивання полімерних ланцюгів (каучук – гума).

Еластомер повинен мати низький початковий модуль ( $< 1$  Мпа), який швидко зростає зі збільшенням деформації, таким чином швидко збільшується опір деформації, інакше полімер не буде мати ніякої міцності.

Типовий еластомер – поліізопрен (натуральний каучук). Його початковий модуль (частково зшитого) каучуку 0,7 Мпа, а за деформації 400 і 500% відповідно 14 і 21 Мпа. У всьому інтервалі деформацій його видовження має зворотний характер.

До волокон належать полімери з дуже високою опірністю деформації. Вони характеризуються низьким видовженням (10–50%), дуже високим модулем ( $>350$  Мпа) і розривною міцністю ( $>350$  Мпа). Волокна є висококристалічними й містять полярні групи, які забезпечують сильну міжмолекулярну взаємодію. Для досягнення високої кристалічності волокна піддають механічній витяжці. Так, для полігексаметилендіамінадипінату досягається міцність 700 МПа і модуль 4900 МПа.

$T_{ск}$  для волокон має практичне значення: якщо дуже низька – матеріал мнеться, якщо дуже висока – погано прасується.  $T_{пл}$  повинна бути більша  $200^{\circ}\text{C}$  для праски, але не більше  $300^{\circ}\text{C}$ , бо не сформується з розплаву.

Пластики займають проміжне місце між еластомерами й волокнами.

Розрізняють два типи пластиків: гнучкі і жорсткі.

Гнучкі характеризуються ступенем кристалічності від середнього до високого,  $T_{пл}$  і  $T_{ск}$  коливаються в широких межах, модуль 140–350 Мпа, розривна міцність – 14–70 Мпа, розривне видовження 20–800%. Типовий

гнучкий пластик – ПЕ (розривна міцність – 24,5 Мпа, модуль – 210 Мпа, розривне видовження – 500%). До гнучких пластиків також належать ПП і гексаметилендіамінадипінат. Останній має середній ступінь кристалічності –50%, однак механічна витяжка перетворює його волокно. Для багатьох пластиків характерне високе розривне видовження, але на відміну від еластомерів невелика частина деформації (до 20%) є пружною. Після проходження зони пружної деформації пластик видовжується, зберігаючи видовження після зняття напруження.

Жорсткі пластики досить сильно відрізняються від гнучких. Вони характеризуються великою жорсткістю й високим опором до деформації. Модуль – 700–3500 Мпа, розривна міцність – 35–85 Мпа. Найбільш характерною ознакою є дуже низьке видовження (0,5–3%).

Пластики поділяють на термопласти й реактопласти. Велика жорсткість реактопластів деколи зумовлена великою кількістю поперечних зв'язків (феноло-, сечовино-формальдегідні смоли), а в інших випадках – об'ємними боковими замісниками, що спричиняє збільшення  $T_{ск}$  полімеру (полістирол –  $T_{ск} = 100$  °С, поліметилметакрилат –  $T_{ск} = 105$  °С).[8]

### 6.3. Властивості стереорегулярних полімерів

#### Значення стереорегулярності полімерів

Для практичного використання багатьох полімерів їхня геометрична будова-ізомерія відіграє важливу роль. Властивості полімерів багато в чому змінюються в разі переходу від невпорядкованих до впорядкованих структур і залежать також від типу впорядкованості структури (синдіотактична або ізотактична, цис- або транс-). Упорядковані полімери найбільше відрізняються від невпорядкованих фізичними властивостями. Це викликає особливий інтерес, коли йде мова про полімери, упорядкованість яких зумовлена оптичною ізомерією. На властивості полімерів оптична ізомерія робить значно більший вплив, ніж на властивості низькомолекулярних сполук. Низькомолекулярні оптичні ізомери відрізняються один від одного тільки напрямком обертання площини поляризованого світла й біологічною активністю.

Вплив регулярності в полімерах на їх властивості зумовлений кристалізацією полімерів різних структур. Атактичні полімери – аморфні (некристалічні), м'які матеріали з дуже низькою механічною міцністю. Відповідні ж ізо- й синдіотактичні полімери є, як правило, висококристалічними речовинами. Упорядковані структури можуть упаковуватися в кристалічну структуру, а невпорядковані – ні. Кристалічність зумовлює високу механічну міцність полімеру, підвищену хімічну стійкість, стійкість до дії розчинників і впливає на інші властивості полімеру. Першим прикладом практичного використання стереорегулярних полімерів є поліпропілен. Атактичний поліпропілен не має практичного застосування, тоді як ізотактичний поліпропілен, що характеризується високою температурою плавлення, міцністю, кристалічністю, знаходить усе більш і більш широке застосування в пластмасах і волокнах.

У даний час практичного значення набувають ізотактичні полі-4-метилпентен-1 і полібутен-1. На відміну від ізотактичних полімерів, вивчених досить докладно, синдіотактичні полімери досліджені значно менше. Це зумовлено порівняльною простотою одержання ізотактичних полімерів, тоді як

відомо значно менше методів і реакцій утворення синдіотактичних полімерів. Винятком з цього правила є синдіотактичний поліпропілен, ряд властивостей якого вивчено. Синдіотактичний поліпропілен, як і ізотактичний, легко кристалізується, але, на відміну від останнього, має трохи більш низьку щільність, більш низьку (на 20°C) температуру плавлення, краще розчинний у сірчаному ефірі й вуглеводнях.

Геометрична ізомерія 1,4-полідієнів-1,3 зумовлює різку розбіжність у властивостях цис- і трансізомерів. У табл. 6.2. наведені температури плавлення й склування стереорегулярних цис- і транс-1,4-полібутадієну і 1,4-поліізопрену. Подібно тому, як це має місце в низькомолекулярних сполуках, зокрема бутен-2, трансполімери мають більш високі  $T_{ск}$  і  $T_{пл}$ , ніж відповідні цисполімери. Це пояснюється більшою симетричністю й більш щільним упакуванням трансізомерів. Розбіжність у фізичних характеристиках цис- і трансполімерів зумовлюють істотні відмінності в їхніх властивостях. За температур, вищих від температури плавлення, цис- і транс-1,4-поліізопрени є каучуками, за більш низьких температур – пластиками, тому цис-1,4-поліізопрен у звичайних умовах застосовується як еластомер, на відміну від транс-1,4-поліізопрену, що має значно більш високу температуру плавлення (табл. 6.2.). Заслуговує на увагу той факт, що в природі 1,4-поліізопрен зустрічається в цис- і трансформі.

Таблиця 6.2.

Температури плавлення й склування деяких 1,4-полідієнів

Полімер	Ізомер	$T_{ск}$ , °C	$T_{пл}$ , °C
1,4-Полібутадієн	цис-	-108	1
	транс-	-18	141
1,4-поліізопрен	цис-	-73	14
	транс-	-53	65

У каучуку дерева гевея більше 98% подвійних зв'язків у цисформі. Каучук, що добувається з інших дерев (головним чином у Центральній Америці і Малайзії), дає гутаперчу або балату, що є переважно трансізомером.

## Целюлоза й амілоза

Стереохімія впливає на властивості ізомерних природних полісахаридів – целюлози й крохмалю (рис. 6.4). Вони є полімерами глюкози, ланки якої зв'язані в них глюкозидними зв'язками за атомами вуглецю 1 і 4. Їхня структура аналогічна структурам, зображеним на мал. 6.4, різниця лише в тому, що шестичленні цикли глюкози показані у формі крісла (форма крісла відповідає дійсній конформації шестичленних кілець, тоді як площинна структура насправді не існує). Ці полісахариди відрізняються тільки конфігурацією при вуглеці 1. Унаслідок цього в повторюваній ланці целюлози утримуються два залишки глюкози, тоді як у ланці крохмалю – тільки один. Відповідно до номенклатури, що використовують у стереорегулярних полімерах, целюлоза має тредисиндіотактичну структуру, а крохмаль є еритродіізотактичним полімером. За номенклатурою, що застосовують у хімії вуглеводів, целюлоза складається з D-глюкопіранозних ланцюгів, зв'язаних  $\beta$ -глюкозидними зв'язками в положеннях 1,4, а крохмаль – з D-глюкопіранозних ланцюгів, зв'язаних  $\alpha$ -глюкозидними зв'язками в положеннях 1,4. У целюлозі зв'язок 1,4-транс-диекваторіальний, а в крохмалі – цисекваторіально-аксіальний. Завдяки такій структурі целюлоза є більш високотактичним полімером, ніж крохмаль.

Порівняно з крохмалем целюлоза має більш високу механічну міцність, низьку розчинність і підвищену стійкість до гідролізу. Це зумовлює використання целюлози як конструкційного матеріалу природою (у рослинах) і людиною. Хоча крохмаль і не застосовують як конструкційний матеріал, він виконує важливу функцію як складний елемент харчування рослин і тварин. Застосування крохмалю для цієї мети засноване на його легкій гідролізації, зумовленій особливостями його структури.

### 6.4. Аналіз стереорегулярності

Для оцінки стереорегулярності або тактичності полімерів застосовуються різні методи. Часто критерієм стереорегулярності полімеру є його ступінь кристалічності.

Тотожність кристалічності й тактичності досить обґрунтована, хоча кількісно ці поняття не завжди рівноцінні. У кристалічну частину полімеру можуть входити не всі стереорегулярні макромолекули. Здатність до

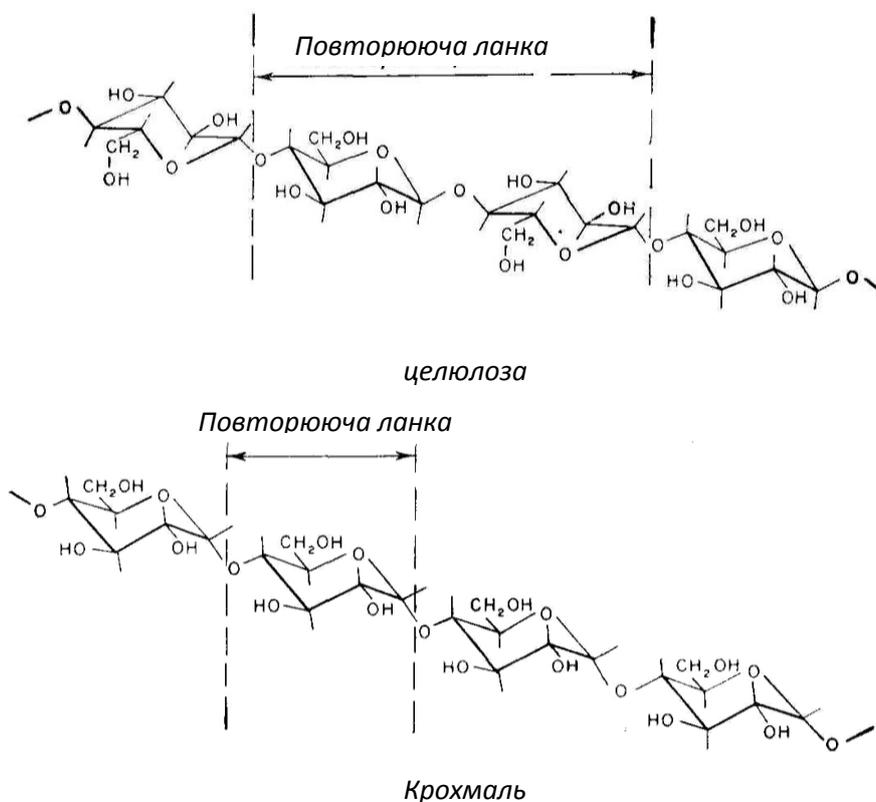


Рис. 6.4 Структури целюлози й крохмалю

кристалізації деяких коротких стереорегулярних ланцюгів може бути досить знижена. У ряді випадків не піддаються визначенню таким методом короткі стереорегулярні сегменти в масі атактичного полімеру. Разом з тим короткі атактичні сегменти в тактичному ланцюзі можуть бути прийняті за ізотактичні ділянки. Полімери, що містять ділянки з різним типом тактичності, називаються стереоблок-полімерами, якщо такі сегменти мають достатню довжину. Найбільш вдалим аналітичним способом оцінки тактичності є методи, що дозволяють визначити конфігурацію. З них найкращі результати, особливо під час дослідження продуктів полімеризації дієнів-1,3, дає метод інфрачервоної спектроскопії. У різних продуктах полімеризації (1,2-, 3,4-, цис-1,4; транс-1,4) подвійні зв'язки по-різному заміщені, що призводить до різних смуг поглинання в ІЧ-спектрах. При цьому стає можлива пряма кількісна оцінка різних стереоізомерів. За допомогою ІЧ-спектроскопії можна

аналізувати також тактичність полімерів, зумовлену оптичною ізомерією, однак часто таким методом замість тактичності визначається кристалічність. У полімерах найкращі результати дає застосування методу ядерно-магнітного резонансу (ЯМР) [10, 12].

### Оцінка тактичності

Для характеристики ступеня синдіотактичності або ізотактичності застосовують, як правило, два способи. Один з них, запропонований Натта, – це діадна тактичність, зумовлена як частка сусідніх мономерних ланок (діад) з ізотактичним або синдіотактичним взаємним розташуванням. Схематичне зображення ізотактичних і синдіотактичних діад наведено нижче:

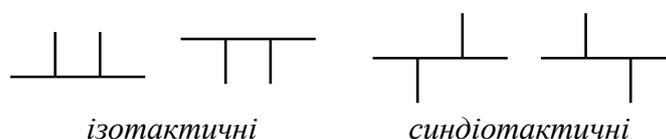


рис.6.5. Схематичне зображення тактичності структур ВМС (Натта)

Горизонтальними лініями позначені сегменти полімерного ланцюга, а кожна вертикальна лінія відображає конфігурацію з центра стеричної ізомерії в тактичності ланці. Частки ізотактичних і синдіотактичних діад позначають символами і та s відповідно (необхідно мати на увазі, що в літературі для позначення діадної тактичності застосовують також символи I та S).

Інше визначення тактичності, запропоноване Бовеєм і Тирсом, засноване на тріадній тактичності. Відповідно до нього ізотактичну, синдіотактичну й гетеротактичну тріади зображують так:

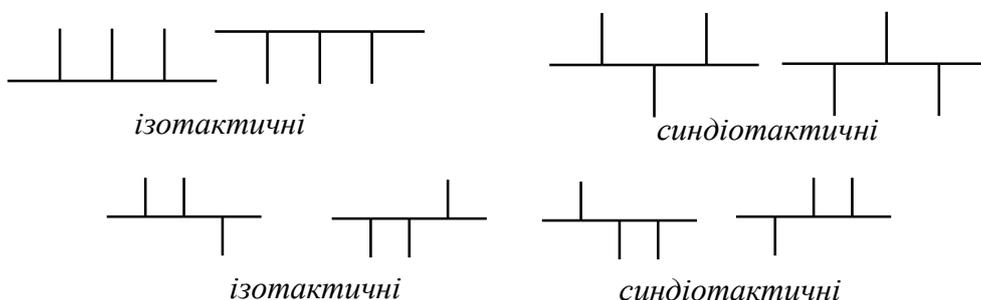


рис.6.6. Схематичне зображення тактичності структур ВМС(Бовеєм)

Ці тріади позначають I, S і H відповідно. При цьому діадні частки I та S не завжди тотожні тріадним часткам I та S, але між ними може бути взаємний

зв'язок. За визначенням діадні й тріадні фракції в сумі повинні давати одиницю:

$$i + s = 1 \quad (5)$$

$$I + S + H = 1. \quad (6)$$

Комбінуючи рівняння (5) і (6), одержимо:

$$i = I + 1/2H \quad (7)$$

$$s = S + 1/2H. \quad (8)$$

Можливість визначення діадною або тріадною тактичністю методом ЯМР залежить від природи полімеру й чутливості ЯМР-спектрографа. Прилади більш високої чутливості дозволяють аналізувати тактичність не тільки діад і тріад, але й більш довгих послідовностей. Так, за допомогою ЯМР високого розрішення, була недавно оцінена тактичність поліметилметакрилату.

Зрозуміло, що за допомогою визначення будь-яких двох тріадних фракцій можна, скориставшись рівняннями (8.10) – (8.13), цілком охарактеризувати і тріадні, і діадні структури в полімері. Визначивши ж тільки одні діадні фракції, не можна оцінити тріадну структуру.

Атактичну структуру має полімер, у якому  $i = s = 0,5$ , причому розподіл діад у полімері має статистичний характер. Під час статистичного розподілу виконуються співвідношення

$$\begin{aligned} I &= i^2, \\ S &= s^2, \end{aligned} \quad (14)$$

$$H = 2is,$$

причому в атактичного полімеру  $I = 0,25$ ,  $S = 0,25$ ,  $H = 0,50$ . Суто ізотактичний полімер має  $i = I = 1$  і зовсім нестатистичний розподіл, тобто всі діади й тріади розташовуються ізотактично. Відповідно, цілком синдіотактичний полімер характеризується  $s = S = 1$ . У нестатистичному розподілі з  $i \neq s \neq 0,5$  ( $I \neq S \neq 0,25$ ) має місце різний ступінь синдіотактичності або ізотактичності. Ізотактичність переважає, коли  $i > 0,5$ , а синдіотактичність –  $s > 0,5$ . Такі полімери можна зарахувати до статистичних тактичних співполімерів у тому

змісті, що їх можна розглядати як статистичні співполімери ізотактичних і синдіотактичних діад або тріад.

Якщо розподіл діад або тріад уже не можна вважати суто статистичним, а це ближче до впорядкованого, полімер стає тактичним стереоблок-полімером, у якому різні ділянки полімерних ланцюгів містять у достатній для кристалізації кількості ізотактичні або синдіотактичні діади, зв'язані між собою. Такі полімерні ланцюги містять синдіотактичні або ізотактичні блоки, зв'язані із сегментами, атактичність яких може бути достатня для кристалізації.

## РОЗДІЛ 7. ТЕХНОЛОГІЧНІ МЕТОДИ ЗДІЙСНЕННЯ ПРОЦЕСУ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ

Залежно від вимог до полімеру і умов подальшої переробки й використання застосовують 4 основні промислові способи полімеризації [9]:

- полімеризація в блоці або в масі;
- полімеризація в розчині;
- емульсійна полімеризація;
- суспензійна полімеризація.

### 7.1. Полімеризація в блоці або масі

Для проведення полімеризації мономерів у масі за точно витриманої  $T$  розчиняють ініціатор у мономері. За необхідності в реакційну масу вводять регулятори й пластифікатори. Готовий полімер може мати форму блока, трубки, стержня і т.д. Таким шляхом отримують найбільш прозорі матеріали – органічні скла. Можуть бути два способи блочної полімеризації:

1. Полімер розчинний у мономері (акрилати).

Через велику в'язкість і погану теплопровідність реакційної маси теплота реакції відводиться недостатньо швидко, унаслідок чого виникають місцеві перегріву, що призводять до зменшення ММ і полідисперсності. Значна усадка під час полімеризації в блоці, що зв'язана з різницею в  $d$  мономера і полімеру, зменшує точність “відливки”.

Метод полімеризації в масі використовують у техніці обмежено, найчастіше – для одержання поліметилметакрилатів, ПСТ.

2. Полімер нерозчинний у мономері (ВХ, НАК). Трохи знімаються попередні обмеження.

Полімер висаджується, реакцію зупиняють за відносно низьких  $S$  і відділяють нерозчинний полімер від мономера.

#### 7.1.1. Полімеризація в розчині

Розрізняють 2 випадки: а) полімер і мономер розчинні в розчиннику; б) полімер висаджується в міру утворення.

У першому випадку продуктом є розчин полімеру, який можна безпосередньо застосовувати як лак, клей або для просочування (тканин, пластиків). Цей метод зручний, якщо в подальшому після синтезу полімер підлягає обробці в розчиненому вигляді. У зв'язку з реакцією передачі ланцюга радикальна полімеризація в розчині дає відносно низькомолекулярні продукти. Другий випадок дає більш високомолекулярні продукти. Так, у суміші води й метанолу 1:1 ММ поліметилметакрилату досягає 166000. З цієї причини, а також завдяки легкості відокремлення полімеру від мономера, цей метод знайшов значне застосування, особливо для іонної полімеризації, коли передача ланцюга на розчинник слабо виражена.

Роль розчинників дуже важлива для процесів полімеризації, під час яких реакція протікає практично миттєво (іонна полімеризація). При цьому кількість тепла, що виділяється за одиницю часу, дуже велика, надлишок його відводиться на розчинник. Так, під час низькотемпературної іонної полімеризації застосовують рідкі, але леткі за Т реакції розчинники: етан, пропан та ін.

У разі додавання розчинника зменшується в'язкість ( $\eta$ ) системи, що полегшує перемішування й відвід надлишкової теплоти.

## 7.2. Емульсійна полімеризація

Для проведення емульсійної (латексної) полімеризації (ЕП) мономер попередньо диспергують у воді і у вигляді емульсії полімеризують. Кінцевий продукт реакції являє собою колоїдний розчин полімеру. Такі колоїдні розчини синтетичних полімерів за аналогією з латексом натурального каучуку одержали назву синтетичних латексів.[16]

Для полегшення емульгування мономера й зростання агрегативної стійкості латексів у систему вводять спеціальні поверхнево-активні речовини-емульгатори (СЖК, солі органічних сульфокислот, синтетичні миючі засоби, мила). Їх дія полягає в зменшенні поверхневого натягу ( $\delta$ ) на межі розділу фаз мономер–вода.

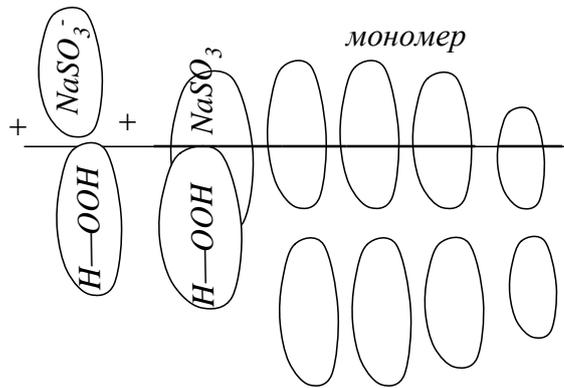


Рис. 7.1 Схема дії поверхнево-активних речовин-емульгаторів в полімері.

За відсутності емульгатора, після зупинення мішалки дисперсія крапель мономера у воді відразу розділяється на два шари: органічний – мономер і ВМС та неорганічний – водний.

Якщо додати емульгатор, він сорбується на поверхні крапель мономера й створює захисний шар, утворюючи міцели, що не призводить до коалесценції-розшаровування фаз. При цьому вуглеводнева частина мила (емульгатор), яка має гідрофобні властивості, орієнтована в мономерну фазу, а гідрофільна солеподібна група – до води.

Швидкість полімеризації в емульсії значно вища, ніж під час блочної полімеризації, а ММ більша. Не існує загального опису кінетики ЕП. Очевидно, накладаються додаткові фактори; рН, природа емульгатора (аніонний чи неіоногенний), його концентрація, розчинність мономерів у дисперсійному середовищі. Приблизні закономірності для мономерів різної розчинності виведені, але їх можна застосовувати тільки для конкретного процесу (тип емульгатора, мономера, ініціатора, рН та їх концентрація). (Вклад школи А.І.Юрженка, Н.С.Цветкова – укр.).

Молекулярна розчинність емульгатора дуже мала, основна маса частинок перебуває у вигляді міцел, яка визначається критичною концентрацією міцелоутворення (ККМ). Графічне зображення міцелоутворення зображене нижче на схемі.

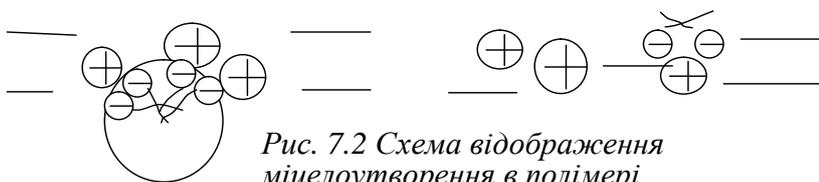
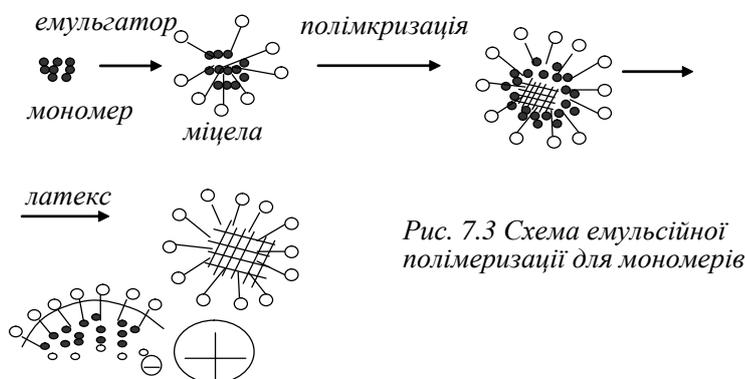


Рис. 7.2 Схема відображення міцелоутворення в полімері

Розчинність емульгатора натрієвих солей алкілмоносультатів у воді – 1–5% – ККМ цього емульгатора складає 0,037%.

Нерозчинні у воді мономері мають досить високу розчинність у міцелах: 6,8% – стиролу, 9% – ізопрену.



міцели  $0,01 \div 0,1$  мкм краплі  $\approx 1$  мкм,

латексні частини полімеру  $\approx 0,1 \div 0,5$  мкм.

### Закономірності емульсійної полімеризації для мономерів:

- водорозчинні ініціатори ( $K_2S_2O_8$ )  $\rightarrow 2 \text{SO}_4^{\bullet-} + 2K^+$ ;
- кількість і поверхня міцел більша, ніж крапель;
- реакція йде в міцелах;
- більша Мм; більша швидкість;
- немає проблем з відводом тепла, висока продуктивність;
- можливість безперервного процесу;
- глибока конверсія;
- забруднення полімеру емульгатором, буфером;
- енергозатратна сушка 40–60% розчину у воді.

Біля 20÷50% конверсії краплі зникають, а за 10÷20% конверсії – емульгатор витрачається. Зростання V і Мм пояснюють тим, що полімеризація проходить у ростучих колоїдних частинках (концентрація їх  $10^{18}$ /мл), де сконцентрований мономер, а  $R^{\bullet}$  перебуває у водній фазі й проникає в кожен частинку в середньому 1 раз у 10–100 сек.

Часто латекси є товарним продуктом, тому не потрібно виділяти полімер (водоемульсійні фарби, латексні клеї, просочувальні латекси).

У зв'язку з широким використанням персональних комп'ютерів методи математичного моделювання процесів емульсійної полімеризації на затравках одержали широке поширення. Використання математичної моделі реактора, включаючи детальні хімічні й фізичні явища полімеризації, дає поглиблене розуміння процесів одержання полімеру й дозволяє проектувати вдосконалені технологічні схеми.

Авторами [13] розглянута й перевірена комп'ютерна модель, яка передбачає конверсію мономера, розмір частинок і деякі інші характеристики латексу ПВХ достатньо добре, вона застосовується для виробництва ПВХ і в подальшому може бути використана для передбачень і розрахунку показників якості одержаного полімеру.

У праці розглянутий підхід до математичного моделювання процесів емульсійної полімеризації вінілхлориду різних авторів і модель, запропонована Теплідісом, Хамалеком і Мак-Грегором. Розроблено програмне забезпечення для цієї моделі. Проведений цифровий експеримент, який підтверджує адекватність відбивання під час модельного розрахунку коливального характеру процесу, концентрації латексу, захищеності латексних частинок емульгатором, який показує необхідність доробки моделі з урахуванням колаісценції латексних частинок для визначення реального розміру частинок одержаного латексу і його полідисперсності.

Показані шляхи модифікації процесу безперервної емульсійної полімеризації шляхом дозування затравочного латексу для одержання полівінілхлориду з широким діапазоном властивостей, включаючи бімодальний розподіл частинок за розміром. Визначені оптимальні параметри процесу для проведення безперервної полімеризації ВХ за концентрації Е 30–1,5% з одержанням при цьому стабільного латексу, показана можливість безперервної зміни властивостей емульсійного ПВХ. Розроблена нова технологія [15] одержання емульсійного пастоподібного полівінілхлориду на нетрадиційних “затравках” високодисперсних кремнезему-аеросилах марок А-175, А-300, А-380 у реакторі безперервного типу з одержанням монодисперсного полівінілхлориду. Це дозволило цілеспрямовано розглянути розмір латексних

частинок залежно від кількості й дисперсності затравки. Технологія була випробувана в промислових умовах на реакторах (18 м<sup>3</sup>), причому концентрація (0,02–0,03%) і розмір частинок “затравки” кремнезему – (90–150 А°) були значно менші, ніж під час використання затравочного латексу. Показана можливість проведення безперервної емульсійної полімеризації ВХ зі зменшенням до 1,4% кількості емульгатора Е-30 за повної відсутності коливань процесу. Використані прийоми дозування затравки дозволяють одержати латекси з широким діапазоном властивостей, включаючи бімодальний розподіл частинок за розміром.

На промисловому обладнанні цеху ПВХ синтезовані затравочні латекси, використані для дозування в безперервних процесах одержання емульсійного ПВХ. Одержані дослідно-промислові зразки емульсійного ПВХ наближені за властивостями до мікросуспензійних марок ПВХ та імпортованих марок на зразок Hostalit і Scovinil.

З використанням “затравочної” технології на основі кремнеземів розроблені нові марки полівінілхлориду ПВХ-ЕП-7002А і ПВХ-ЕП-6602А з більш однорідним гранулометричним складом первинних і вторинних частинок, які наближаються до монодисперсного розподілу, порівняно із серійними марками ПВХ- ЕП-7002С, ПВХ-ЕП-6602С, що володіють значною полідисперсністю. Стандартні пасти на основі нової марки полівінілхлориду ПВХ-ЕП-7002А і ПВХ-ЕП-6602А за співвідношення (ПВХ: ДОФ=60:40) мають високу життєздатність, низьку початкову в'язкість і характер протікання, близький до ньютонівського. Нові марки дозволили замінити мікросуспензійний полівінілхлорид у рецептурі товарного пластизолу “Пастовіл-Д” зі збереженням життєздатності паст і пластизолів ПВХ більше ніж півроку.

### 7.3. Суспензійна полімеризація

Під час суспензійної полімеризації процес проходить так, як і під час емульсійної: в умовах змішування мономера з водою, але замість хороших емульгаторів застосовують погані – гідрофільні (водорозчинні) полімери –

стабілізатори (полівініловий спирт, поліакрилова кислота, крохмаль, стиромалеїнат Na) у кількостях, що не перевищують 0,01–0,1%.

### **Закономірності суспензійної полімеризації для мономерів:**

- утворюються не дрібні міцели й латексні частинки менше 1 мкм, а крупні краплі-суспензія (звідси назва – “гранульована”) розміром 0,1÷5 мм;
- ініціатори обов’язково повинні бути розчинні в мономері. Тому полімеризація всередині крапель іде як полімеризація в масі, її ще називають “мікроблочною”;
- стабілізатор-емульгатор за необхідності легко відмивають від полімеру, так як його небагато, то можна одержати відносно чистий полімер;
- простіша технологія, легше виділяти й сушити полімер, ніж під час емульсійної полімеризації.

### **Виробництво полівінілхлориду в суспензії**

Велику частину ПВХ виготовляють суспензійним методом, який забезпечує високу якість полімеру (з порівняно вузьким молекулярно-масовим розподілом) і добре регулювання процесу (відхилення температури не перевищує 0,5 °С). Відвід теплоти реакції (91,6 кДж/моль) відбувається через дисперсне середовище (водяну фазу), в якому диспергують рідкий ВХ у присутності гідрофільних захисних колоїдів (стабілізаторів суспензії).

Вінілхлорид у водяній фазі перебуває у вигляді крапель, у яких і відбувається його полімеризація. Спочатку в кожній краплі виникають первинні частинки, які набухли в мономері і в разі збільшення їх кількості злипаються. Це спостерігається, коли конверсія ВХ досягає 20–30%. Далі в процесі завершення полімеризації рідкого ВХ частинки починають збільшуватися. Цей процес проходить через стадію утворення з частинок пористих твердих мікроблоків, які в кінцевому результаті перетворюються в монолітні тверді мікроблоки.

Суспензійний ПВХ отримують за напівбезперервною схемою. Полімеризація ВХ – періодичний процес. Подальші операції проводять безперервно. Як ініціатори використовують розчинні в мономері динітрил азобісизомасляної кислоти, пероксид лаурилу, пероксидикарбонати та ін. Деякі пероксидикарбонати прискорюють процес полімеризації ВХ у 2–3 рази.

Найбільш ефективні суміші ініціаторів. Стабілізаторами служать метилцелюлоза, співполімери вінільного спирту з вінілацетатом та ін. Водорозчинна метилцелюлоза зі складом 26–32% метоксильних груп добре захищає краплі мономера від агрегування за значно менших концентрацій за відношенням до інших стабілізаторів. Для забезпечення постійного значення рН під час полімеризації ВХ вводять буферні добавки (водорозчинні карбонати чи фосфати).

Таблиця. 7.1.

Типові рецептури реакційних мас під час суспензійної та емульсійної полімеризації ВХ

Назва компонентів	Суспензійна полімеризація ВХ, вміст компонентів у %	Емульсійна полімеризація ВХ, вміст компонентів у %
Вінілхлорид	100	100
Вода	150 – 200	150 – 200
Ініціатор	0,2 – 0,8	1 – 3
Стабілізатор	0,3 – 1	–
Емульгатор	–	1 – 3
Регулятор рН	0,1 – 1	0,25 – 2,0

Дуже важливим параметром процесу, що визначає молекулярну масу ПВХ, ступінь розгалуження макромолекул і термостабільність полімеру, є температура реакції. На властивості полімеру впливають також масові відношення води й мономера, ступінь конверсії та інші фактори. Розміри частинок полімеру (до 600 мкм, як правило, 75–150 мкм) залежать від типу використаного стабілізатора, його кількості й інтенсивності перемішування.

#### 7.4. Полімеризація на каталізаторах Циглера–Натта

Відомі каталізатори Циглера–Натта гетерогенного й гомогенного типів. Як указувалося вище, тільки в присутності гетерогенних каталізаторів

Циглера–Натта виходять ізотактичні полімери на основі  $\alpha$ -олефінів, хоча відомо кілька прикладів утворення й синдіотактичних структур [6].

Взаємодія ліганду з мономером під час ізотактичної полімеризації. Вважають, що ріст ланцюга на гетерогенних каталізаторах відбувається на активних ділянках кристалічної поверхні нерозчинної сполуки перехідного металу (наприклад,  $TiCl_4$ ). Такі активні центри виникають у результаті реакції розчинної сполуки металу груп I–III (наприклад,  $Al(C_2H_5)_3$  або  $Al(C_2H_5)_3Cl$ ) з поверхнею  $TiCl_4$ . За хімічною структурою активні ділянки ідентичні біметалічним або монометалічним сполукам. Орієнтація молекули мономера в разі приєднання її до зростаючого ланцюга залежить не тільки від хімічної будови каталізатора, але й від типу кристалічної структури останнього. Рушійна сила для ізотактичного росту визначається сумою стеричних і електростатичних взаємодій між замісником вхідного мономера й лігандами перехідного металу на активних ділянках кристалічної поверхні. Мономер може наблизитися до зв'язку перехідний метал – вуглець тільки в одній-єдиній конфігурації. Унаслідок обертання зв'язку перехідний метал – вуглець взаємодії між вхідним мономером і мономерною ланкою на кінці полімерного ланцюга зводяться до мінімуму, у результаті чого замісник кінцевої мономерної ланки відсувається від вакантної орбіталі металу. Ізотактичне приєднання такого типу було запропоновано називати моделлю взаємодії ліганд – мономер.

Відомий ряд інших моделей ізотактичного приєднання, але, мабуть, жодна з них не має загального застосування. Так, думають, що під час спірального росту ланцюга на кристалічній поверхні утвориться ізотактичний полімер, що зумовлено взаємодією мономера з такою спіраллю. Таким чином, спіраль не є обов'язковою умовою для ізотактичного приєднання. Багато дослідників підкреслювали роль сполуки металу в каталітичній системі. Натта припустив, що біметалічні каталізатори асиметричні й координуються з мономерами тільки в одній конфігурації. Родрігес і Ван Лой зв'язують ізотактичне приєднання зі взаємодіями між мономером і частиною біметалічного каталізатора. Спираючись на те, що присутність сполуки металу необов'язкова в ізотактичній полімеризації, Бур заперечує такі моделі. Однак ця модель не

суперечить моделі взаємодії ліганд – мономер, якщо в полімеризації Циглера – Натта справедливий як моно-, так і біметалічний механізм.

**Кристалічна структура каталізатора.** Ізотактична полімеризація дуже чутлива до типу кристалічної структури поверхні каталізатора. Для того, щоб кристал був електронейтральним, у будь-яких координатах повинен бути ряд вільних лігандних місць. Кристали  $\alpha$ - $\text{TiCl}_4$  побудовані з елементарних кристалічних пластин (7.4), кожна з яких містить шар титану, ув'язнений між двома шарами хлору.

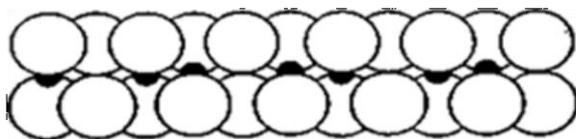


Рис. 7.4 Кристали  $\alpha$ - $\text{TiCl}_4$

Атоми титану й хлору в рис 7.4 зображені у вигляді маленьких чорних і великих білих куль відповідно. Два шари атомів хлору чергуються із шаром титану вздовж головної кристалічної осі. Атоми титану розташовуються в проміжках між атомами хлору, утворюючи октаедричні ґрати, тоді як самі атоми хлору щільно упаковані в гексагональних ґратах. Кожен третій атом титана в ґратах відсутній. Такі титанові ділянки, кожна з яких містить вакантне місце, і є активними центрами  $\text{TiRCl}_3$  під час полімеризації Циглера–Натта. Вони утворюються на титанових ділянках у результаті алкілування, що йде із заміною атома хлору на групу R. Звичайно вважають, що активні центри (вакантні місця титану) розташовані на краях елементарних пластин, а не в головній площині кристала. Це підтверджується мікроскопічними дослідженнями росту полімеру на ребрах кристала.

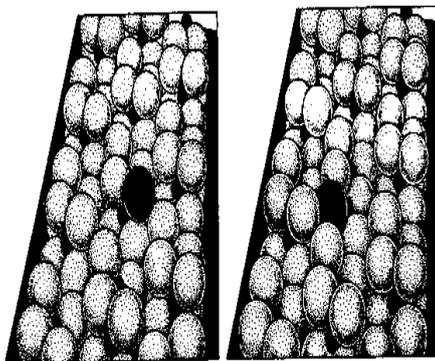
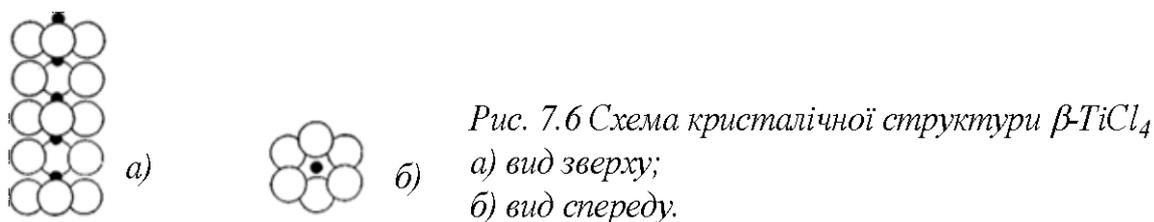


Рис. 7.5 Кристалічна структура  $\text{TiRCl}_3$  для ізотактичного приєднання

На рис. 7.5 показано, як міняється кристалічна структура в процесі ізотактичної полімеризації (у рамках моделі взаємодії ліганд – мономер). Один зростаючий полімерний ланцюг, зображений у вигляді великої чорної кулі, наведений на рис. 7.5 (маленькими чорними кулями позначені атоми титану, а великими білими – хлорні ліганди). Структури, подані на рис. 7.5, відрізняються геометрією активної титанової ділянки. При цьому все розходження полягає в тому, що зростаючий полімерний ланцюг і орбітальне вакантне місце в них помінялися місцями. Це відповідає різним геометричним структурам для активного центра до і після приєднання молекули мономера до зростаючого ланцюга. Обидва положення нееквівалентні, причому для полімерного ланцюга краща орієнтація наведена на рис. 7.5. Вона відрізняється від полярної поверхні  $TiCl_4$  більше ніж за іншої орієнтації. Сумарний ступінь ізотактичної полімеризації залежить від відношення швидкості міграції полімерного ланцюга до швидкості впровадження мономера в ланцюг. Ізотактичний процес іде, якщо міграція протікає швидше ніж упровадження. Для кожного конкретного випадку це відношення визначається природою мономера й каталітичної системи, а також температурою полімеризації. Так, полімеризація пропілену за температури 50–100 °С у присутності  $(C_2H_5)_3Al-\alpha-TiCl_4$  іде як ізотактичний процес. Зі зниженням температури можна чекати збільшення ролі синдіотактичного приєднання, тому що при цьому створюються більш сприятливі умови для впровадження мономера, що зумовлено більш сильною координацією мономера й каталізатора. Тенденція до утворення синдіотактичного полімеру спостерігалася під час полімеризації пропілену тільки за дуже низьких температур ( $\sim -70^\circ C$ ). За підвищених температур (вище 50–100°C), мабуть, процес повинен бути зміщений у бік нестереоспецифічної (атактичної) полімеризації через ослаблення координації між мономером і каталізатором.

Сильна залежність ізотактичного приєднання від кристалічної структури каталізатора стає очевидною під час розгляду різних кристалічних форм того самого каталізатора. Відомо, що  $TiCl_4$  існує в чотирьох різних формах:

звичайно використовується  $\alpha$ -форма, що була описана вище,  $\beta$ -,  $\gamma$ - і  $\delta$ -форма (кристали-  $\alpha$ - $\text{TiCl}_4$  коричневого кольору, тоді як інші форми пофарбовані у фіолетовий колір). Тетрахлориди титану в  $\alpha$ -,  $\gamma$ - і  $\delta$ -форми практично не відрізняються за поведінкою; у присутності каталізаторів на основі таких сполук виходять ізотактичні полімери. Це зумовлено близькістю кристалічних структур зазначених форм  $\text{TiCl}_4$ .  $\gamma$ - $\text{TiCl}_4$  має шарувату структуру, аналогічну  $\alpha$ - $\text{TiCl}_4$ , але в першій атоми хлору щільно впаковані в кубічних ґратах, а в другій – у гексагональній структурі. Для  $\delta$ - $\text{TiCl}_4$  характерна змішана гексагональна й кубічна щільно впакована шарувата структура.



Відмінності в поведінці  $\beta$ - $\text{TiCl}_4$  зумовлені особливостями кристалічної структури цієї форми, що являє собою вузли лінійних ланцюгів  $\text{TiCl}_4$ . Схематично його структура подана у вигляді рис. 7.6(а) і рис. 7.6(б). За такої структури створюється поверхня, в якій одна половина атомів титану має два вакантні місця, а інша – тільки одне. Титанові ділянки з двома вакантними місцями відповідальні за нестереоспецифічні властивості  $\beta$ - $\text{TiCl}_4$ . Вони утворюють центр з вільною конфігурацією, тому що напрямок одного з атомів хлору і/або зростаючого полімерного ланцюга не буде строго фіксовано. Ця ситуація прямо протилежна тій, що спостерігається для інших тетрахлоридів титану (одне вакантне місце на активне положення), в яких усі атоми хлору й полімерний ланцюг строго фіксовані на твердій поверхні титанового центра. Утворенню невеликої кількості ізотактичного полімеру в присутності  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}-\alpha\text{-TiCl}_4$ , мабуть, сприяють титанові центри тільки з одним вакантним місцем.

**Взаємодія мономер – мономер у синдіотактичній полімеризації.**  
Високосиндіотактичний полімер у присутності каталізаторів Циглера–Натта

вдалося одержати тільки в результаті полімеризації пропілену. Синдіотактичні фракції виявлені також під час полімеризації бутадієну у визначених умовах. Для одержання синдіотактичного поліпропілену були використані й гетерогенні й гомогенні каталізатори, але тільки в присутності розчинних каталізаторів удалося синтезувати високосиндіотактичний поліпропілен, що не містить ізотактичної структури. Ступінь синдіотактичності в полімеризації на гетерогенних каталізаторах виявився низьким. У розчинних каталізаторах Циглера–Натта, необхідних для утворення синдіотактичного поліпропілену, як компонент перехідного металу можуть використовувати практично тільки сполуки ванадію.

Каталізатор, що утвориться на основі  $VCl_3$  і  $(C_2H_5)_2AlCl$  у присутності третього компонента (анізолу), – один із найбільш ефективних каталізаторів для одержання синдіотактичного поліпропілену. Замість них можуть застосовуватися також ацетилацетонат ванадію і різні ванадати  $[VO(OR)_xCl_{3-x}]$ , де  $x = 1-3$ , але вони характеризуються меншою стереоспецифічністю. Приєднання анізолу або інших електронодонорних речовин, наприклад, фурану й діетилового ефіру до каталітичних систем, підвищує їх синдіотактичну стереоспецифічність, але механізм цього явища залишається незрозумілим. Синдіотактичність збільшується зі зниженням температури, тому для одержання полімерів з високим ступенем синдіотактичності полімеризацію проводять звичайно за температур, нижче  $-40^\circ C$  і найчастіше  $-78^\circ C$ . Як правило, такі каталізатори також потрібно готувати за низьких температур, оскільки під час одержання їх за подальшого нагрівання вище температури  $-40^\circ C$  багато стає гетерогенними й не дає більше синдіотактичного полімеру.

Рушійна сила для синдіотактичного приєднання на каталізаторах Циглера–Натта має ту ж природу, що й під час низькотемпературної радикальної та іонної некоординаційної полімеризації: відштовхування однаково заряджених замісників у мономерній ланці на кінці ланцюга і у вхідного мономера. Звичайно, це називають моделлю взаємодії мономер – мономер для синдіотактичного приєднання.

У випадку гомогенного каталізатора можлива координація мономера (і впровадження його в полімерний ланцюг) у кожній з двох можливих конфігурацій. Стереоспецифічність каталізатора синдіотактичної полімеризації Циглера–Натта викликається тими ж факторами, що виявляються в разі зниження температури реакції в некоординаційній полімеризації.

### Кінетика полімеризації на каталізаторах Циглера-Натта

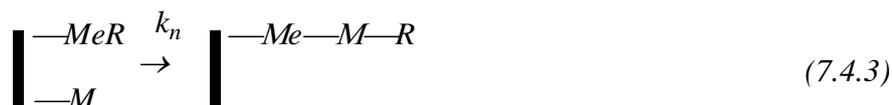
Кінетика полімеризації Циглера–Натта досить складна, як і інші аспекти цього процесу. При цьому кінетика гомогенної полімеризації обраховується, як правило, легше ніж кінетика гетерогенної реакції. Для гомогенних процесів застосовні ті ж закономірності, що й для некоординаційної іонної полімеризації. Необхідно тільки враховувати реакції обриву. Хоча закони кінетики гомогенних реакцій у ряді випадків були досить успішно перенесені на гетерогенну полімеризацію Циглера–Натта, це варто визнати скоріше винятком, ніж правилом. Для коректної обробки гетерогенних процесів необхідно користуватися рівняннями для гетерогенної кінетики. Загальні закономірності такого підходу будуть коротко розглянуті нижче.

### Схема реакцій полімеризації на каталізаторах Циглера-Натта

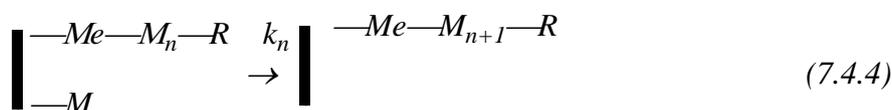
Можливий розгляд полімеризації як адсорбції мономера й металоорганічної сполуки  $MeR$ , металу груп I–III з розчину поверхнею з'єднання перехідного металу (позначено жирною вертикальною лінією)



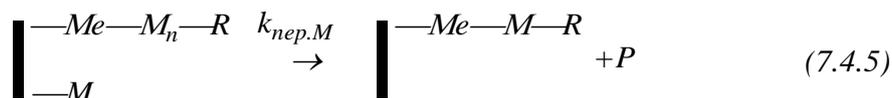
з наступним ініціюванням у результаті реакції між адсорбованими частками



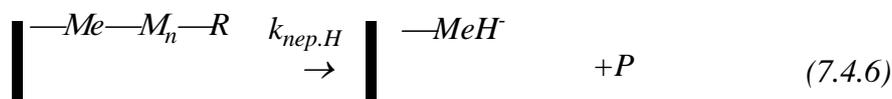
і ростом ланцюга в результаті аналогічної реакції



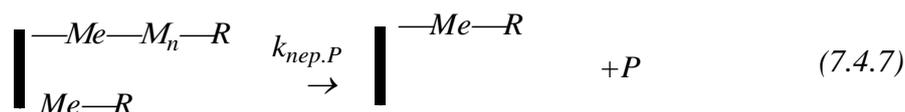
Обрив може мати місце в результаті передачі ланцюга на мономер



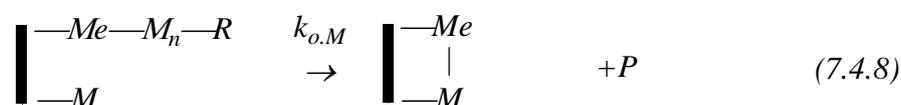
мимовільного внутрішнього переносу протона



або передачі ланцюга Me – R



а також реакції з мономером з утворенням неактивної частки



Можливі також інші реакції обриву, наприклад передача ланцюга на перехідний метал каталізатора або сполуки, що містять активний атом водню ( $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $ROH$  і т.д.).

## 7.5. Одержання ВМС методом полімеризаційного наповнення

Метод полімеризаційного наповнення виник як альтернатива механічному способу наповнення полімерів, але тепер його часто використовують як один із найновіших способів полімеризації мономерів на поверхні високодисперсних наповнювачів з рідкої та газової фаз. У якості наповнювачів можуть використовуватися високодисперсні пірогенні кремнеземи: аеросили з питомою поверхнею  $100\text{--}500 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Кремнеземи добре відомі як активні посилюючі наповнювачі еластомерів [12]. Уперше детально вивчав вплив осадженого й пірогенного кремнезему, як наповнювача полівінілхлориду, Гузеєв В.В. У результаті проведених дослідів [13] розподіл аеросилу в пластифікованому полівінілхлориді електронно-мікроскопічним методом було показано, що вихідна надмолекулярна глобулярна структура наповненого суспензійного ПВХ зберігається в процесі

переробки через розплав. Як виявилось, це має велике принципове значення для цілеспрямованої модифікації властивостей полівінілхлориду [14].

Застосування високодисперсного кремнезему, як тиксотропного агента в пластифікованому ПВХ, у кількості від 0,2% до 7%, значно згущує пластизоль, причому збільшення кількості аеросилу більше 7,7% призводить до різкого зростання в'язкості розплаву. Під час вивчення характеру розподілу аеросилу А-175 в полімерній матриці ПВХ [29] виявилось, що малі частинки (0,015 мкм) аеросилів розподіляються в міжглобулярних ділянках, будучи своєрідною міткою надмолекулярної структури ПВХ-глобул з розміром приблизно 1 мкм.

Механічне змішування наповнювача з полімером призводить до утворення просторової структури, яка формується залежно від надмолекулярних утворень ПВХ і взаємодії з ним частинок наповнювача, причому природа поверхні наповнювача значно впливає на це. У результаті розрахунку термодинамічних характеристик ПВХ, наповненого різними за природою наповнювачами, було показано, що тільки біла сажа (БС-30) значною мірою зменшує міжмолекулярну взаємодію у ПВХ, зумовлену співвимірністю розмірів її частинок і міжглобулярних ділянок ПВХ.

Визначені також закономірності впливу наповнювачів на механічні властивості композицій ПВХ. Вияснено, що дія наповнювачів по-різному виявляється для малих (до 5-7%) і більших (7-20%) концентрацій, що зумовлено виявленням різних рівнів структурування в композиціях. Цими ж авторами були вивчені фізичні аспекти отримання й переробки пластифікованих наповнених композицій ПВХ. Виявилося, що наповнювач сильно не впливає на температуру склування неластифікованого полівінілхлориду. Очевидно, це зв'язано з утворенням у рухомому пластифікованому ПВХ додаткової кількості ефективних зв'язків, що призводить до зниження кількості конформацій ланцюгів ПВХ.

Вивчення інших композицій, отриманих змішуванням ПВХ і наповнювачів на стадії переробки, показали, що морозостійкість під час введення високодисперсного кремнезему практично не погіршується доти, доки він не утворить просторової сітки. Граничний об'ємний опір композицій з

аеросилами значно зростає в разі введення модифікаційних кремнеземів. Розхід і екстракція пластифікаторів у ПВХ з аеросилами збільшується пропорційно до кількості наповнювача, а термостабільність при цьому падає.

ПВХ, наповнений дисперсними кремнеземами, знаходить застосування як реологічна добавка, як регулятор теплостійкості, морозостійкості, міцності й стійкості до зношування полівінілхлоридних композицій. У теперішній час він застосовується для зміни структури поверхневого покриття штучної шкіри, зміни його світлорозсіюючих характеристик.

### **7.5.1. Полімеризаційне наповнення ПВХ**

Дослідження ряду властивостей ПВХ композицій, наповнених високодисперсними кремнеземами, простим механічним змішуванням компонентів показало, що цим способом не можна добитись високих показників. [10] Досліджений авторами [11] метод полімеризаційного наповнення полягає в тому, що полімерний композиційний матеріал отримують безпосередньо в процесі синтезу полімеру, шляхом введення наповнювача на стадію полімеризації мономера. До переваг методу полімеризаційних наповнювачів можна зарахувати наступне:

- можливість отримувати високонаповнені полімерні композиційні матеріали, які містять 85–95% наповнення, з рівномірним розміщенням його в полімерній матриці;
- економію дефіцитних полімерів, які отримують на основі збільшення використання мінеральних наповнювачів у композитах, зі зниженням ціни;
- збільшення продуктивності виробництва й зниження абразивного зношування установок у результаті переробки високонаповнених композицій, що зв'язано з покриттям поверхні частинок наповнювачів полімерною оболонкою;
- розширення асортиментів за використання полімеризаційно-модифікованих наповнювачів і утворення на їх основі принципово нових полімерних композиційних матеріалів зі значним покращенням фізико-механічних і хімічних властивостей;

- використання цього методу для модифікації-покриття частинок дисперсних наповнювачів необхідними плівками полімерів під час полімеризації їх мономерів.

Реалізація процесу раціонального перемішування ПВХ і аеросилів відповідає методам полімеризаційного наповнення. Властивості полівінілхлориду визначаються багатьма факторами, серед яких слід відзначити чотири основні: форма, розмір частинок наповнювача, характер і сила взаємодії між полімерною матрицею і поверхнею наповнювача. Дисперсні кремнеземи мають ідеальну сферичну форму частинок дуже малих розмірів (0,007 – 0,016 мкм). Проблема використання їх для наповнювання ПВХ полягає у взаємодії з поверхнею кремнезему, оскільки механічне змішування не дає бажаних результатів.

Існує ряд методів досягнення хорошої взаємодії між ПВХ і наповнювачем. До них можна зарахувати полімеризацію вінілхлориду в колоїдному розчині свіжоутвореного гелю кремнієвої кислоти, при цьому полімеризацію ВХ ініціюють водорозчинні ініціатори. Деколи як наповнювач використовують частинки кварцового скла, що взаємодіють з мономером у присутності бісульфатних іонів. Фірмою Баєр запатентований спосіб отримання й застосування неорганічних пігментів і наповнювачів з привитими полімерами. Для цього емульсійну полімеризацію ВХ здійснювали в інертній атмосфері в присутності диспергованих наповнювачів і відновників. Модифіковані, таким чином, наповнювачі й пігменти застосовували в лакофарбних матеріалах із ПВХ, що значно покращило їх властивості. У деяких випадках наповнювачі попередньо прожарювали за температури 100–150°C, що призводило до покращення диспергування їх у мономері й отримання стабільних, рівномірно наповнених полівінілхлоридних матеріалів.

Однак у полівінілхлорид можна ввести не більше 20% високодисперсних наповнювачів, причому розміри його частинок не повинні перевищувати 100 мкм, а конверсія вінілхлориду досягає 80% від кількості мономера, який міститься в суспензії або емульсії. Тому для збільшення ефективності введених наповнювачів полімеризацію ВХ проводять в умовах барботування газофазного

ініціатора, а отримані композиційні матеріали використовують в електротехнічній промисловості.

У більшості описаних способів кількість ПВХ, хімічно зв'язаного з поверхнею наповнювача, дуже мала або зовсім відсутня, оскільки мономер хімічно не взаємодіє з наповнювачем. Щоб збільшити кількість привитого ПВХ і покращити його властивості, для полімеризаційного наповнювання використовують наповнювачі, модифіковані біфункціональними реакційноздатними речовинами, такими як вінілсилани, ненасичені кислоти. Інколи поверхню наповнювача обробляють перекисними або іншими ініціаторами полімеризації мономерів, які виступають у ролі зв'язуючих між полімерною матрицею й наповнювачем. При цьому кількість привитого полімеру зростає до 5–10 %, а вихід його рівний 0,1 г/г наповнювача [11].

З метою покращення властивостей полівінільних композицій полімеризацію ВХ проводять також у присутності ПАР [12], пластифікаторів, барвника або інших твердих інгредієнтів ПВХ-композицій, які зазвичай вводять у полімер на стадії переробки у виріб. Такий спосіб дозволяє рівномірно розподілити їх у полімерній матриці й підвищити ефективність їх дії в ПВХ.

Найбільш цікавим, з технологічного погляду, є спосіб газофазної полімеризації ВХ на поверхні неорганічних твердих речовин. Він дозволяє регулювати в широких параметрах кількість привитого на поверхню наповнювача ПВХ, при цьому є можливість використовувати як субстрат навіть порошкоподібний ПВХ, змішаний з необхідними добавками ПВХ-композицій. Полімеризацію проводять у присутності невеликої кількості води, спирту й парофазного ініціатора полімеризації сірчистого газу. Отримані в результаті цього процесу наповнювачі з полімерним покриттям використовують для виготовлення конструкційних матеріалів. Для отримання значної кількості привитого полімеру (до 25%) полімеризацію ВХ ведуть за тиску насиченої ним пари. Є декілька праць, де досліджені рідинна і газофазна полімеризація ВХ на закріплених металокомплексних каталізаторах. Для цього каталізатори типу Циглера–Натта прививали до поверхні мінерального наповнювача-перліту, а потім за температур  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  –  $+80\text{ }^{\circ}\text{C}$  проводили полімеризацію ВХ, до конверсії

60%, причому привитого ПВХ утворилося лише 4–5%. Виявилось, що швидкість процесу на закріплених металокомплексних каталізаторах значно вища, ніж на аналогічних системах у масі мономера, а механізм процесу складається з початкового радикального процесу, який потім переходить в іонно-координаційний. Про це свідчать також бімодальний молекулярно-масовий розподіл в утвореному ПВХ.

Таким чином, дослідження взаємодії ВХ з кремнеземом у процесі рідкофазної полімеризації ВХ у присутності кремнезему, а також полімеризаційна модифікація високодисперсних оксидів, шляхом газофазної привитої полімеризації ВХ на їх поверхні, поки що мало вивчені, тому представляють значний інтерес для вирішення ряду теоретичних і практичних завдань, ціленаправленого синтезу композиційних матеріалів на основі ПВХ і кремнезему та отримання підсилюючих наповнювачів і спеціальних добавок на основі аеросилу, модифікованого полівінілхлоридом.

## РОЗДІЛ 8. ПОЛІКОНДЕНСАЦІЯ

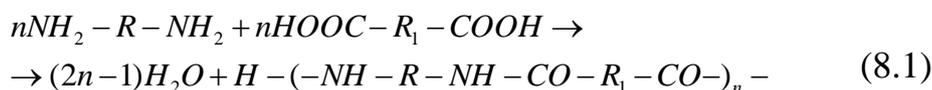
Для синтезу полімерів поліконденсацією можуть використовуватись різні хімічні реакції: етерифікація, амідкування, ароматичне заміщення, утворення уретанів та ін.

Поліконденсація відбувається в результаті взаємодії двох різних функціональних груп.

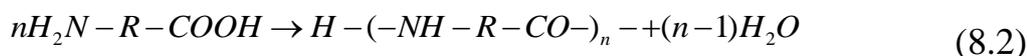
Поліфункціональний мономер – мономер з двома або більше функціональними групами (гліколь, гліцерин, пентаеритрит).

За характером мономерів поліконденсацію ділять на два типи:

а) реакції з використанням двох різних поліфункціональних мономерів, кожен з яких містить тільки один тип біфункціональних груп

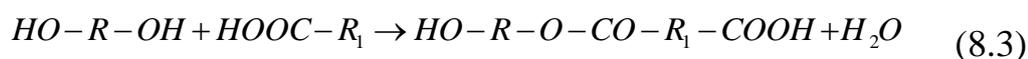


б) реакції з участю одного мономера, що містить обидва типи біфункціональних груп

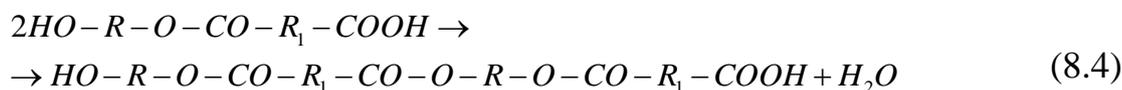


Під час поліконденсації відбувається повільне, поступове наростання ММ полімеру. Як приклад розглянемо синтез складного полімеру з діолу й дикарбонової кислоти:

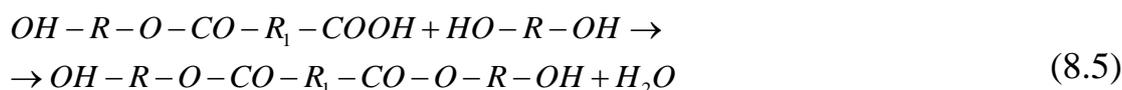
1-ша стадія – утворення димеру:



У результаті взаємодії 2 молекул димеру утворюється тетрамер:



У результаті взаємодії димеру з мономером – тример:



Тетрамер і тример можуть реагувати між собою з мономером чи димером.

Поліконденсація, таким чином, іде ступінчасто, причому ММ полімеру безперервно збільшується. Особливість поліконденсації полягає в ранньому

зникненні мономера, задовго до утворення полімеру достатньо високої ММ. У більшості процесів поліконденсації залишається менше 1% вихідного мономера ще до моменту утворення полімеру з 10 мономерних одиниць.

Швидкістю поліконденсації є сума швидкостей реакцій між молекулами різних розмірів, тобто сумою швидкостей таких реакцій:

мономер + мономер → димер

димер + мономер → тример

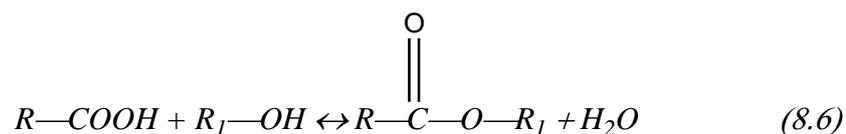
димер + димер → тетрамер

тример + димер → пентамер

тетрамер + мономер → пентамер

тетрамер + димер → гексамер.

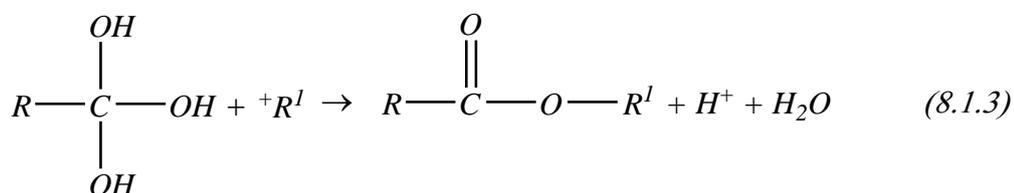
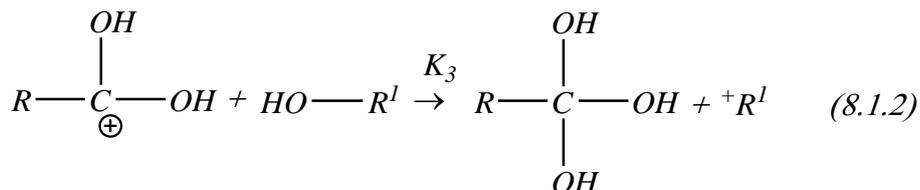
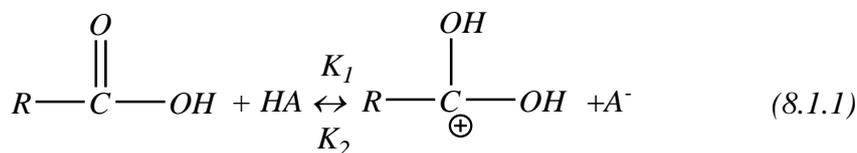
Під час поліконденсації можна зупинити реакцію охолодженням на будь-якій стадії й виділити проміжні продукти. Теоретично ріст макромолекули припиняється тільки тоді, коли прореагують усі функціональні групи всіх мономерів і проміжних продуктів й утвориться одна велетенська макромолекула. Практично поліконденсат складається з досить великого числа молекул, які відрізняються одна від одної за ступенем полімеризації. Це пояснюється в першу чергу тим, що звичайна поліконденсація є реакцією зворотною:



Крім того, зі збільшенням ММ збільшуються й просторові затруднення для поліконденсації. Тому поліконденсація не доходить до кінця. Ступінь вичерпання функціональних груп – повнота або глибина поліконденсації. Вона залежить перш за все від ретельності видалення з реакційного середовища низькомолекулярних продуктів поліконденсації.[13]

### 8.1. Кінетика й механізм поліконденсації

Розглянемо як приклад поліконденсації поліетерифікацію дикарбонової кислоти й діолів. Етерифікація – добре вивчений процес, що каталізується кислотами.



Поліконденсація – процес рівноважний. На практиці для одержання більшої ММ стараються зсунути рівновагу вправо, наприклад видаленням води, що дає право користуватись для розрахунку кінетики поліетерифікації рівняннями незворотних реакцій (реакції  $K_4$  і  $K_6$  відсутні).

$$-\frac{d[COOH]}{dt} = V = K_3 [C^+(OH)_2][OH],$$

$[C^+(OH)_2]$  – визначити неможливо.

$V$  – швидкість поліконденсації.

$[C^+(OH)_2]$  – визначають із формули для константи рівноваги реакції протонування.

$$K = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[C^+(OH)_2][A^-]}{[COOH][HA]}, \quad [C^+(OH)_2] = \frac{K_1[COOH][HA]}{K_2[A^-]}$$

$$-\frac{d[COOH]}{dt} = \frac{K_1 K_3 [COOH][HA][OH]}{K_2 [A^-]}, \quad \text{враховуючи, що } K_{HA} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

$$-\frac{d[COOH]}{dt} = \frac{K_1 K_3}{K_2 K_{HA}} [COOH][H^+][OH] - \text{швидкість поліконденсації, реакція 3}$$

порядку

$$\frac{K_1 K_3}{K_2 K_{HA}} = K - \text{ефективність поліконденсації.}$$

Для самокаталітичної реакції роль кислоти HA виконують карбоксильні групи, тому

$$-\frac{d[COOH]}{dt} = K[COOH]^2[OH]$$

Реакція третього порядку з другим порядком по карбоновій кислоті. Оскільки беруть еквімолярні співвідношення COOH і OH, то  $[COOH]=[OH]$ , тоді

$$-\frac{d[COOH]}{dt} = K[COOH]^3$$

### ММ Поліконденсаційного полімеру

З практичного погляду ММ має першочергове значення, тому що полімери певної ММ (>5000...10000) набувають необхідних міцнісних характеристик. Тому важливо знати зміну ММ у процесі синтезу. За умови стехіометричного співвідношення діолів і дикарбонової кислоти кількість непрореагованих карбоксильних груп N дорівнює загальному числу молекул, які є в системі в момент часу t, оскільки у всіх полімерних молекулах на одному кінці –COOH, а на другому –OH; кожна молекула кислоти має дві карбоксильні групи, а діол – не має.

$$\bar{X} = \frac{N_0}{N} = \frac{[M]_0}{[M]}$$

де  $\bar{X}$  – середній ступінь поліконденсації,

$N_0$  – число молекул у вихідній суміші,

$N$  – число молекул у момент часу t,

$p$  – ступінь завершеності реакції – частка гідроксильних або карбоксильних груп, які прореагували в момент часу t,

$M$  – концентрація мономера.

$[M]=[M]_0-[M]_0p=M_0(1-p)$ , де  $[M]$  – концентрація –COOH- або –OH-груп у момент часу t.

$p$  можна визначити простим титруванням  $-\text{COOH}$ -групи:

$$\bar{X} = \frac{[M]_0}{[M]_0(1-p)} = \frac{1}{1-p}$$

Це рівняння зв'язує ступінь поліконденсації (довжину ланцюга) і ступінь її закінченості. Його першим 1936 року запропонував Каруерс.

### Характеристики поліконденсаційних систем

Першочергове значення в поліконденсації має стехіометричне співвідношення мономерів і їх кількості. Для регулювання ММ процес ведуть у присутності певних кількостей монофункціональних речовин або в надлишку одного з мономерів.

Або

$$\frac{-d[M]}{dt} = k[M]^3; \int \frac{-dM}{[M]^3} = \int k dt,$$

де  $[M]$  – концентрація  $-\text{COOH}$ -, або  $-\text{OH}$ -,

$$2kt = [M]^{-2}.$$

Не будемо далі заглиблюватись у математичні визначення, оскільки вже видно, що зміна концентрації функціональної групи  $[M]$  і час зв'язані між собою:  $[M] = f(\sqrt{t})$ , тобто зміна ММ і ступеня поліконденсації в часі проходять довго.

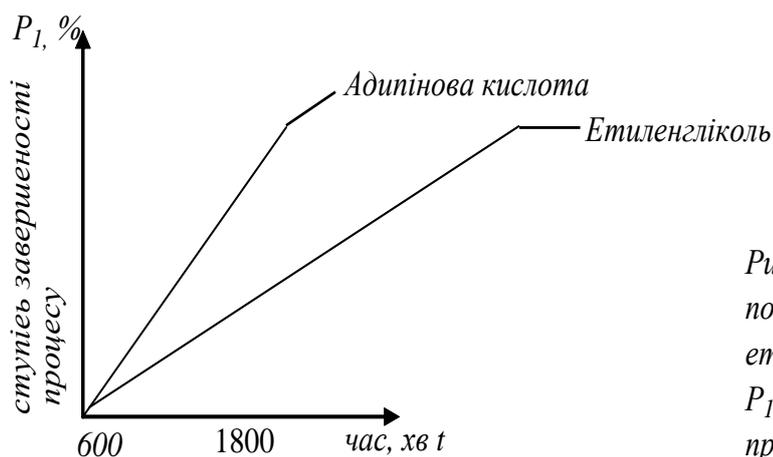


Рис. 8.1 Кінетичні прямі самокаталізу поліконденсації адипінової кислоти й етиленгліколю при  $166^\circ\text{C}$   
 $P_1$ --частка функціональної групи, що прореагувала.

Процеси поліконденсації йдуть повільно, і для одержання великої ММ реакцію потрібно проводити довго.

Більшість реакцій поліконденсації йде повільно за звичайних температур. Тому для прискорення досягнення найбільшого ступеня полімеризації підвищують температуру до 150–200 °С.

Для максимального зміщення рівноваги поліконденсаційного процесу вправо примусово видаляють НМС за допомогою температури, продувки інертним газом, вакуумом.

Підвищення функціональності мономерів збільшує загальну кількість реагуючих груп і сприяє збільшенню ММ полімеру. Тому легше одержати полімер з високою ММ із фталевого ангідриду й гліцерину, ніж із фталевого ангідриду й гліколю.

Контроль реакції поліконденсації за температурою не складає труднощів, оскільки це малоекзотермічний процес (тепловий ефект  $\approx 8\text{--}10$  ккал/моль) і в'язкість системи невелика, що дозволяє одержувати невеликі степені поліконденсації.

### Окремі випадки поліконденсації

**Тривимірна поліконденсація** – поліконденсація мономерів, що мають більше 2 функціональних груп. Це призводить до утворення тривимірної або розгалуженої полімерної молекули. У граничному випадку – це єдина нескінченна тривимірна молекула.

Утворення таких сітчастих частин виражається в тому, що через певний час після початку реакції відбувається часткове розділення реакційної маси на дві частини: нерозчинний гель і розчинний золь, який можна відділити екстракцією розчинниками. Цей момент називають точкою гелеутворення. У точці гелеутворення ММч. невелика, ММм. прямує до нескінченності. Після досягнення точки гелеутворення кількість золю швидко зменшується внаслідок переходу його в гель. В'язка реакційна маса перетворюється спочатку в еластичний матеріал, а потім у твердий неплавкий і нерозчинний продукт.

У практичному застосуванні тривимірної поліконденсації розрізняють три стадії процесу:

- у реакційній масі переважають лінійні макромолекули;
- початок утворення сітки – полімер нерозчинний, але м'який і еластичний;
- утворення твердого нерозчинного й неплавкого, зшитого полімеру.

Учиняють так: припиняють процес на 1-й або на 2-й стадії. Потім, уже в процесі формування готового виробу під дією температури, каталізатора або додаткового введення мономера, відновлюють процес і третю стадію здійснюють безпосередньо в процесі формування готового виробу. Одержують термостійкі вироби, які стійкі і до агресивних середовищ, і до розчинників. Під час поліконденсації виділяються такі речовини:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ .

У технології ВМС полімери ділять на термореактивні (здатні переходити в результаті нагрівання в неплавкі нерозчинні матеріали) і термопластичні (здатні повторно формуватися під дією температури). Більшість поліконденсаційних ВМС – терморектопласти.

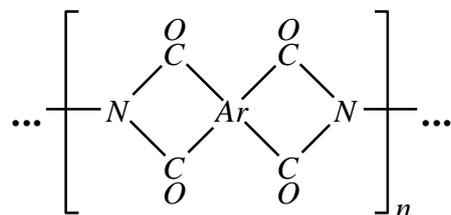
Нерівномірна поліконденсація – швидка поліконденсація, якщо мономерами служать хлорангідриди (ангідриди) полікарбонових кислот і поліфункціональні сполуки з рухомими атомами водню (діаміни, гліколи). Високої швидкості й незворотності таких реакцій досягають введенням основи (лугу), що миттєво нейтралізує  $\text{HCl}$ .



У зв'язку з цим поліконденсація часто відбувається в дифузійній області, тобто швидкість реакції лімітується дифузійними процесами, що протікають повільніше від самої реакції. Швидку нерівноважну поліконденсацію можна проводити на поверхні розділу фаз в емульсії, розчині, продуванням (барботуванням) хлорангідриду (фосгену) через водний розчин другого мономера. На поверхні розділу моментально утворюється плівка, після чого реакція загальмовується. Якщо безперервно відганяти плівку, реакція буде продовжуватись до вичерпання мономера.

У результаті сушіння реакційної суміші одержимо полімер у вигляді порошку, а в результаті передавлювання струменя розчину одного компонента в розчин другого – у вигляді волокна. Подібний процес синтезу полімеру з одночасним формуванням є методом хімічного формування.

Цей метод міжфазної нерівноважної поліконденсації дозволяє одержувати полімери, які неможливо одержати традиційно, наприклад термостійкі волоконні матеріали (температура плавлення більше 300°C), полііміди.

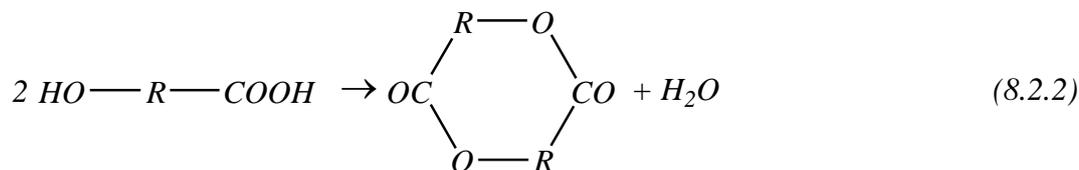
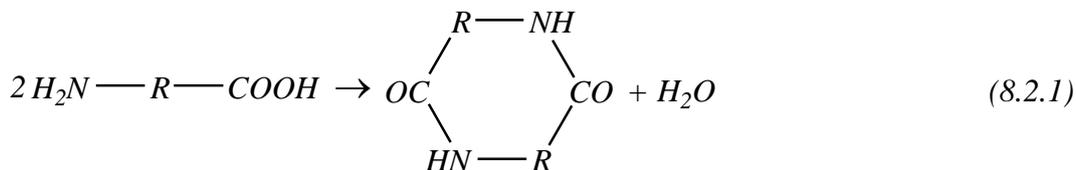


Матеріали на основі поліімідів можуть працювати в інтервалі від -200°C до +400°C.

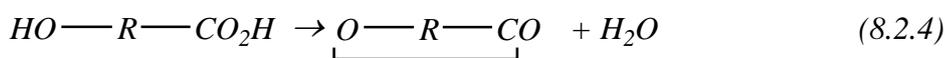
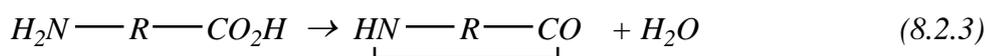
## 8.2. Реакції циклізації під час лінійній поліконденсації

### Можливі реакції циклізації

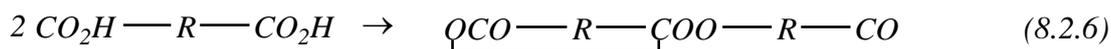
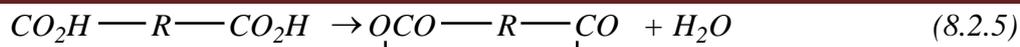
Утворення лінійних полімерів поліконденсацією поліфункціональних мономерів супроводжується в ряді випадків побічними реакціями циклізації. Утворення кілець можливе під час реакції і за типом А – У, і за типом А – А плюс У – В. Так, вихідні речовини типу А – У, наприклад аміно- або оксикислоти, можуть утворювати циклічний амід (лактам) або складний ефір (лактон) у результаті реакції циклічної димеризації.



або шляхом прямої внутрімолекулярної циклізації мономерів, з утворенням циклоамідів і ефірів.

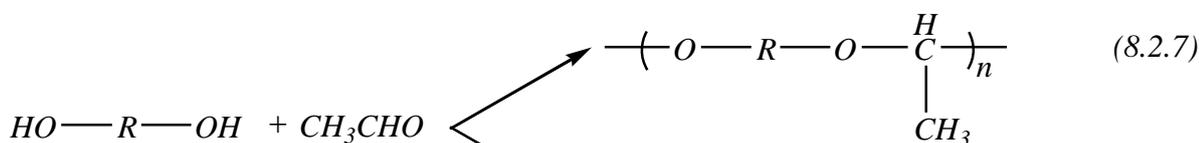


В аналогічні реакції можуть вступати реагенти типу А – А, з утворенням циклоангідридів кислот.



Однак багато реагентів типу А – А містять такі функціональні групи, що не можуть реагувати між собою під час поліконденсації. Так, наприклад, практично виключена можливість циклізації за рахунок реакції між двома гідроксильними групами діолів або аміногрупами діамінів.

Утворення циклічних продуктів може мати місце також у результаті циклічної димеризації реагентів типу А – А і В – В. У результаті реакції між діолами й ацетальдегідом, наприклад, може поряд з лінійним полімером утворитися циклічний продукт.



#### Термодинамічний і кінетичний підхід

Від можливого розміру кільця, а також від кінетики й термодинаміки його утворення залежить те, чи може конкурувати циклоутворення з реакцією лінійної поліконденсації. Із суми різних даних складається уявлення про відносну легкість протікання циклізації або лінійної поліконденсації. Дані одержують прямими дослідженнями за участю біфункціональних мономерів у реакціях циклізації (рівн. 8.2.1–8.2.8), під час вивчення полімеризації з розкриттям циклу або за допомогою даних за теплотою згоряння циклічних сполук.

Спочатку розглянемо термодинамічну стійкість різних циклічних сполук, що відрізняються розмірами. Добре уявлення про вплив розміру циклу на його термодинамічну стійкість можна одержати з визначення теплот згоряння різних циклоалканів. Порівняння теплот згоряння на одну метиленову групу в таких циклічних сполуках і лінійних алканах дає загальну оцінку термодинамічної стійкості циклів різних розмірів. Різниці між теплотами згоряння на метиленову групу циклоалканів і n-алкану показують, що термодинамічна стійкість змен-

щується зі збільшенням напруги кільця. Напруга для 3- і 4-членних кілець дуже велика й різко зменшується в разі переходу до 5-, 6- і 7-членних циклів, знову збільшується для 8–11-членних циклів, а потім знову зменшується під час переходу до циклів великих розмірів.

Розрізняють два типи напруг у циклах: кутову напругу і напругу відштовхування за наявності замісників. Цикли, що складаються з менш ніж п'яти атомів, сильно напружені внаслідок високої кутової напруги, а саме великих перекичувань їхніх валентних кутів від нормального тетраедричного кута. У п'ятичленних циклах і кільцях більшого розміру перекичування валентних кутів відсутні, тому що такі кільця можуть існувати довго.

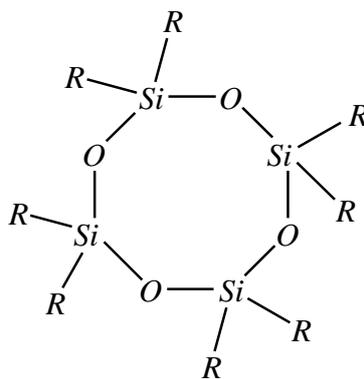
### Інші фактори

Звичайно, поліконденсацію проводять за високих концентрацій вихідних речовин, що сприяють утворенню лінійного продукту. Циклізація – мономолекулярна (внутрімолекулярна) реакція, у той час як лінійна поліконденсація – це бімолекулярна (міжмолекулярна) реакція. Зі збільшенням концентрації вихідних речовин швидкість останньої зростає значно швидше, ніж швидкість першої реакції. Таким чином, фактор концентрації реагентів накладається на розглянуті вище кінетичний і термодинамічний фактори, сприятливо впливаючи на протікання лінійної поліконденсації. Саме цим пояснюється відсутність у реальних поліконденсаційних системах кілець з кількістю членів більше 12: циклізація практично не йде, коли в результаті поліконденсації можливе утворення шести- або семичленних кілець. Іншою обставиною, якою можна скористатися для зсуву рівноваги в бік лінійної поліконденсації, є неможливість у визначених умовах перетворення лінійних структур у циклічні й навпаки. Це дозволяє зрушити рівновагу між двома структурами в бік утворення лінійного полімеру.

Цікаво те, що циклізація практично цілком виключає лінійну реакцію, якщо можливе утворення п'ятичленних циклів. Як правило, така циклізація йде з більшою швидкістю, ніж лінійна поліконденсація інших вихідних речовин, де відсутня циклізація. Однак причини такої поведінки незрозумілі (п'ятичленні

цикли, що раніше вважалися зовсім інертними, деколи полімеризуються з розкриттям циклу).

Вище мова йшла переважно про цикли, що містять вуглець, вуглець і кисень, вуглець і азот. Співвідношення між циклізацією і лінійною поліконденсацією може бути й іншим у разі переходу до циклів, що складаються з інших елементів. Так у випадку силіконів, що можуть утворювати кільця, які складаються з атомів кремнію, які чергуються, і кисню, наприклад, цикли з кількістю членів менше восьми досить напружені через великий розмір атома кремнію,



більшу довжину зв'язку Si – O і великий валентний кут Si – O – Si. Оптимальним розміром кільця в такому разі є восьмичленний цикл, хоча, судячи з кінетичного фактора, ця перевага не цілком однозначна. Утворенню великих кілець перешкоджають ті ж фактори, про які говорилося вище.

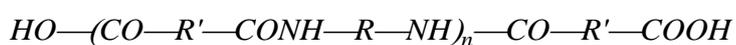
### 8.3. Регулювання молекулярної маси полімеру

Проблема регулювання молекулярної маси під час поліконденсації має два найбільш важливі аспекти. У результаті синтезу полімерів, як правило, потрібно одержати полімер досить визначеної молекулярної маси, тому що властивості полімеру сильно залежать від цього параметра. Однаково небажані полімери з більшою і меншою молекулярною масою, ніж заданий, оскільки ступінь полімеризації є функцією тривалості реакції. Полімер із заданою молекулярною масою можна одержати, обриваючи реакцію на визначеному її етапі (наприклад, шляхом охолодження). Однак отриманий таким способом полімер не стійкий тому, що повторне нагрівання може призводити до зміни його молекулярної маси в результаті взаємодії функціональних кінцевих груп.

Щоб уникнути цього, реакцію часто проводять за невеликого надлишку одного з компонентів (наприклад, діолу або дикарбонової кислоти). Тоді реакція йде до повного вичерпання одного з реагентів і на кінцях ланцюгів будуть функціональні групи одного “сорту” – групи мономера, узятого в надлишку. Подальша поліконденсація стає неможливою, і полімер стабільний до змін молекулярної ваги. Так, за надлишку діаміну в реакції поліконденсації діаміну й дикарбонової кислоти утвориться поліамід з кінцевими аміногрупами:

$$H-(NH-R-NHOC-R'-CO-)_n-NH-R-NH_2$$

Проведення реакції з надлишком кислоти призводить до аналогічного результату; поліамід (VIII) у такому разі містить на кінцях ланцюгів карбоксильні групи,



які не можуть вступати в подальшу поліконденсацію через вичерпання вихідного діаміну.

Молекулярну масу полімеру можна регулювати шляхом проведення реакції в присутності невеликих добавок монофункціонального мономера. Так, для одержання поліамідів заданої і стабільної молекулярної маси в реакції застосовується оцтова або лауринова кислота. Контроль і обмеження молекулярної маси полімеру монофункціональними добавками заснований на тому, що під час їхньої взаємодії зі зростаючим полімерним ланцюгом на кінцях ланцюгів відсутні функціональні групи, тобто виключається можливість подальшої реакції. Так, у результаті використання в реакції бензойної кислоти виходить поліамід з кінцевими фенільними групами:



#### 8.4. Молекулярно-масовий розподіл у лінійній поліконденсації

У результаті полімеризації або поліконденсації утвориться суміш макромолекул різної молекулярної маси. У теоретичному й практичному відношенні цікаво обговорити розподіл за молекулярною масою в разі поліконденсації. Флорі одержав молекулярно-масовий розподіл (ММР),

використовуючи статистичний підхід і ґрунтуючись на положенні про відсутність залежності реакційної здатності функціональної групи від розміру молекули. Нижче розглянута теорія Флорі, застосована до поліконденсації за типом А–У, А–А і В–В.

### Розподіл за розмірами молекул

Розглянемо ймовірність існування полімерної молекули, що містить  $x$  структурних одиниць. Це еквівалентне ймовірності існування молекули з  $(x - 1)$  прореагованими групами А і однією непрореагованою групою А. Ймовірність того, що група А прореагувала під час  $t$ , визначається як ступінь завершеності реакції  $p$ . Ймовірністю того, що  $(x - 1)$  груп А прореагували, є добуток  $(x - 1)$  окремих ймовірностей, або  $p^{x-1}$ . Ймовірність того, що група А не прореагує, складає  $(1 - p)$ . Тоді ймовірність  $N_x$  існування даної молекули з  $x$  структурними ланками дорівнює:

$$N_x = p^{x-1}(1-p). \quad (9)$$

Оскільки  $N_x$  відповідає мольній або чисельній частці  $x$ -мерів (тобто молекул з  $x$ -структурними одиницями) у полімерній суміші, можна записати

$$N_x = N p^{x-1} (1-p), \quad (10)$$

де  $N$  – це загальне число полімерних молекул, а  $N_x$  – число  $x$ -мерів. Якщо загальна кількість структурних одиниць у вихідній системі дорівнює  $N_0$ , то:

$$N = N_0 (1 - p) \text{ і}$$

$$N_x = N_0 (1 - p)^2 p^{x-1}. \quad (11)$$

Зневажаючи масу кінцевих груп, масова частка  $w_x$   $x$ -мерів (тобто вагова частка молекул, що містять  $x$ -структурних одиниць) дорівнює  $w_x = xN_x / N_0$  і рівняння 11 можна переписати так:

$$w_x = x(1-p)^2 p^{x-1}. \quad (12)$$

Вирази 10 і 12 дають числовий і масовий розподіл за молекулярною масою в лінійній поліконденсації за ступеня  $X$ .

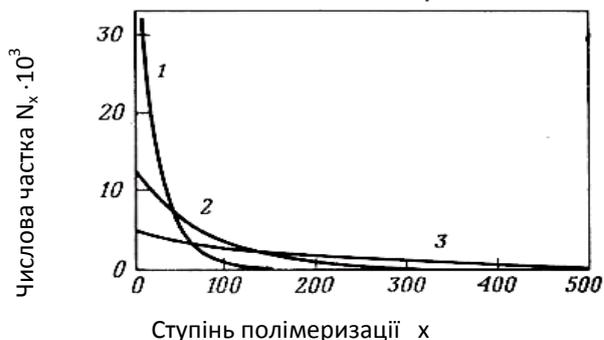


Рис. 8.2. Розподіл макромолекул за числом у разі лінійної поліконденсації [28].

1)  $p = 0,9600$ ; 2)  $p = 0,9875$ ;

3)  $p = 0,9950$ .

Ці розподіли звичайно називають найбільш імовірними або розподілами за Флорі. Криві обох функцій розподілу для декількох величин  $p$  наведені на рис. 8.2 і 8.3. З цих даних видно, що число

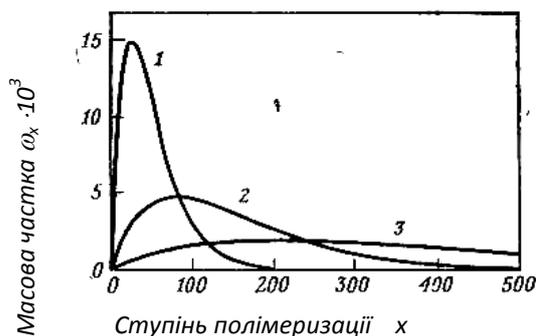


Рис. 8.3. Розподіл макромолекул за масою для лінійної поліконденсації [28].

1)  $p=0,9600$ ; 2)  $p=0,9875$ ;

3)  $p=0,9950$ .

мономерних молекул на будь-якій стадії реакції значно перевищує число будь-яких інших полімерних молекул у системі. Хоча число мономерних молекул зменшується в процесі протікання реакції, вони все одно складають найбільшу фракцію. Інша картина характерна для масового розподілу за молекулярною масою. Тут масова частка молекул, що мають низьку молекулярну масу, зменшується у результаті реакції макромоллекули з високою молекулярною масою за максимуму, що на рис. 8.3.

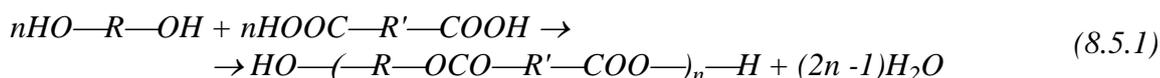
Під час поліконденсації для одержання того самого полімеру можуть бути використані різні вихідні речовини. Хімія реакцій, що лежать в основі синтезу різних поліконденсаційних полімерів, розглянута в ряді монографій. Вибір того або іншого реагента для одержання даного полімеру залежить від ряду факторів. До них належать доступність, легкість очищення й фізико-хімічні властивості.

Можливість одержання високомолекулярного полімеру в результаті поліконденсації залежить від константи її рівноваги. Якщо вона не дуже велика,

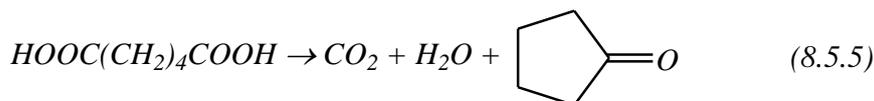
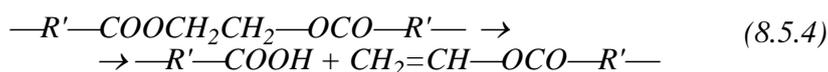
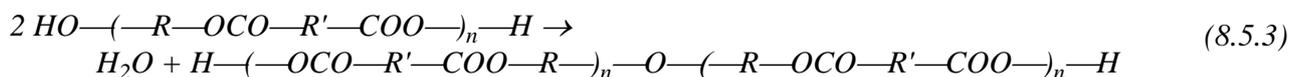
то успіх багато в чому визначається тим, наскільки легко можна змістити рівновагу в бік утворення полімеру аж до завершення реакції. Поряд із легкістю одержання й підтримки стехіометричного співвідношення вихідних речовин це є важливою обставиною, яку треба мати на увазі в разі одержання поліконденсаційних полімерів. У кожному конкретному випадку шляхи для рішення зазначених проблем можуть бути різні. Потрібно тільки правильно проаналізувати всі особливості даної поліконденсаційної системи. Розглянемо деякі реакції поліконденсації, щоб стало більш зрозумілим, як для одержання високомолекулярних полімерів треба регулювати різні параметри процесу.[14]

### 8.5. Синтез поліефірів, поліамідів, поліуретанів, полісилоксанів методом поліконденсації

Складні поліефіри можна одержувати прямою етерифікацією діолу дикарбоною кислотою



Оскільки поліетерифікація, як і багато реакцій поліконденсації, є рівноважною реакцією, для досягнення високих ступенів завершеності реакції й одержання полімерів високої молекулярної маси необхідно безупинно видаляти воду зі сфери реакції. Щоб уникнути небажаних побічних реакцій, потрібно ретельно підтримувати температурний режим реакції. До таких шкідливих побічних реакцій належать дегідратація діолу з утворенням ненасичених подвійних зв'язків або простих ефірів і піроліз складних ефірів, наприклад:



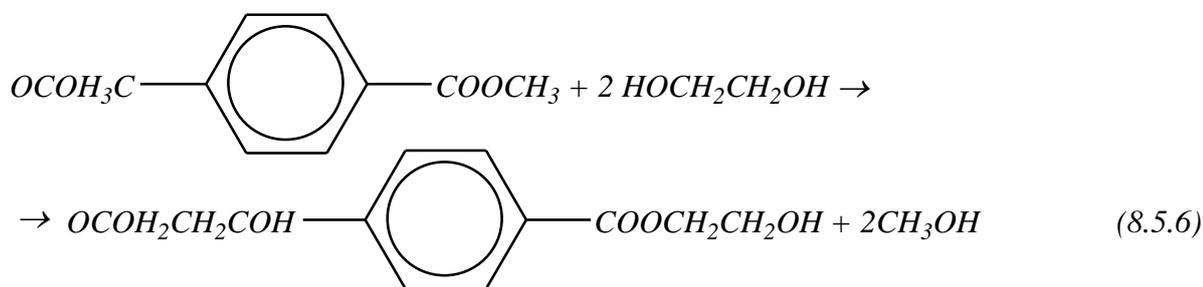
Поліконденсація каталізується протодонорними кислотами або кислотами Льюїса, поряд із ними застосовуються також каталізатори основного типу,

наприклад ацетат кальцію, триоксид сурми й тетралкоксида титану. Каталізатори основного характеру застосовуються під час проведення реакції за більш високих температур, щоб уникнути небажаних побічних реакцій.

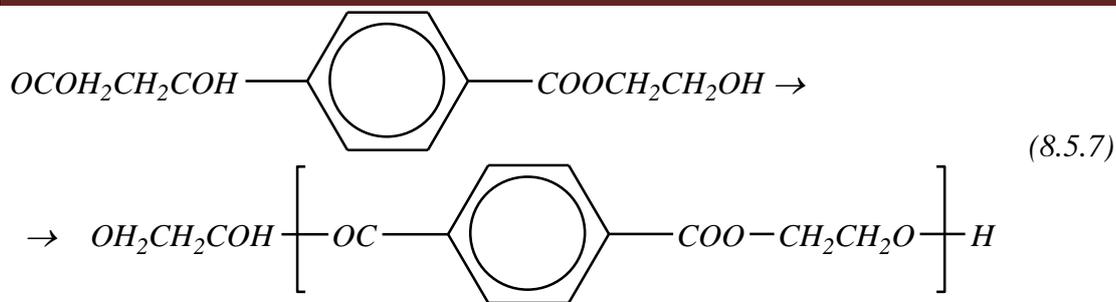
Складні полієфіри можна одержувати також модифікованою реакцією Шоттена–Баумана, що полягає у взаємодії хлорангідридів дикарбонових кислот і діолів. Застосування реакції Шоттена–Баумана в міжфазній поліконденсації і для одержання полікарбонатів розглядається в інших розділах. Деякі складні полієфіри одержують етерифікацією циклічних ангідридів, наприклад фталевого ангідриду або малеїнового ангідриду з багатоатомними спиртами або фенолами.

**Поліетилентерефталат.** Частіше складні полієфіри в промисловості одержують реакцією ефірного обміну. Ця реакція, як правило, іде швидше ніж пряма поліетерифікація за участі дикарбонової кислоти й може бути використана тоді, коли дикарбонова кислота погано розчинна або важко очищається. Як каталізатори поліконденсації використовуються різні слабкі кислоти. Поліетилентерефталат одержують із диметилтерефталату й етиленгліколю двостадійною реакцією ефірного обміну (цей полімер може бути відомий читачам під торговельною назвою лавсан, майлар або дакрон). Перша стадія полягає в реакції ефірного обміну з утворенням як основного продукту біс-(2-оксіетил) терефталату, так і невеликих кількостей димеру, тримеру й тетрамеру. Реакцію проводять за 105°C із безперервним відгоном метанолу, що виділяється.

На другій стадії температуру піднімають до 260°C, при цьому йде



поліконденсація з виділенням етиленгліколю, що видаляють у вакуумі або пропусканням через реакційну суміш інертного газу

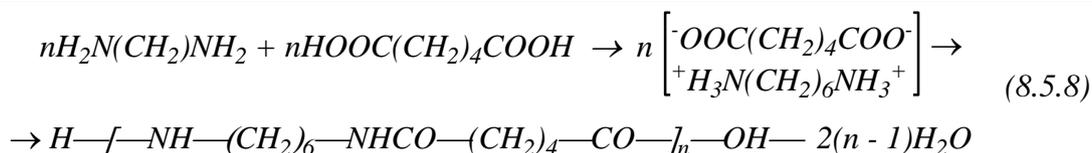


Для одержання полімеру з високою молекулярною масою необхідне, можливо, більш повне видалення етиленгліколю, що викликано рівноважним характером процесу. Якби не віддалявся етиленгліколь, то рівновага наставала би за низького ступеня завершеності реакції ( $p < 0,7$ ) і отриманий продукт мав би малу молекулярну масу. Характерна риса реакції ефірного обміну – відсутність необхідності дотримання стехіометричного співвідношення вихідних речовин на початку поліконденсації. Стехіометрична рівновага настає на останніх етапах другої стадії процесу.

Кінетика рівноважної поліконденсації. Хоча, як правило, рівноважна поліконденсація, наприклад вищерозглянута реакція ефірного обміну, проводиться в нерівноважних умовах, цікаво розглянути кінетику поліконденсації, що проводиться в умовах, сприятливих для встановлення рівноваги.

### Поліаміди

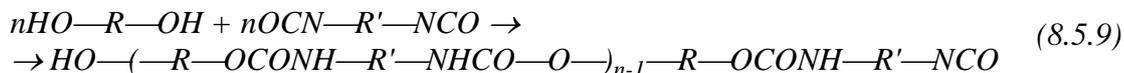
Закономірності утворення поліамідів відрізняються від простих і складних поліефірів. Хоча до утворення поліамідів ведуть різні реакції, одержують їх, зазвичай, прямим амідуюванням дикарбонових кислот і діамінів або самоконденсацією амінокислот. Для синтезу поліамідів застосовується також полімеризація з розкриттям циклу лактамів. Найбільш важливим представником класу поліамідів є полігексаметиленадипінамід, який одержують на основі гексаметилендіаміну й адипінової кислоти. Для стехіометричного співвідношення вихідних речовин попередньо одержують 1:1 сіль адипінової кислоти й діаміну, що часто називають найлоною сіллю. Поліконденсацію проводять шляхом нагрівання водної суспензії, яка містить 60–80% солі, за температури приблизно 200 °С в автоклаві під тиском близько 15 атм (14,7–10<sup>5</sup> Па):



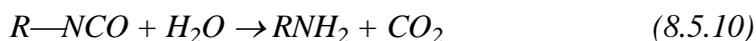
Поліамідування, на відміну від поліетерифікації, іде добре й без каталізатора. Крім того, під час амідуювання рівновагу сильно зрушено в бік утворення полімеру, що також відрізняє процес від поліетерифікації. Тому в разі амідуювання аж до заключної стадії не піклуються про зрушення рівноваги в бік полімеру. Реакцію ведуть під тиском у автоклаві до досягнення приблизно 80–90% ступеня довершеності реакції без видалення води, що виділяється під час реакції. І тільки потім температуру піднімають до 270–300°C та шляхом безперервного відводу пари доводять реакцію до кінця. На ранніх стадіях процесу реакція протікає в розчині, а заключний етап являє собою поліконденсацію в розплаві, тому що поліконденсацію ведуть за температури, яка перевищує температуру плавлення поліаміду.

### Поліуретани

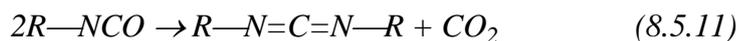
Синтез поліуретанів має свої специфічні особливості. Під час реакції



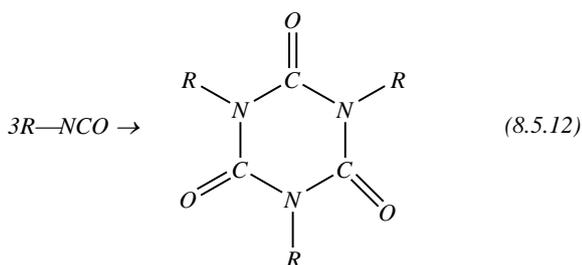
можливі різні побічні процеси, зумовлені високою реакційною здатністю ізоціанатної групи стосовно різних реагентів, у тому числі води, амінів, фенолів і карбонових кислот. Так, у результаті взаємодії води з ізоціанатами утвориться діоксид вуглецю й амін:



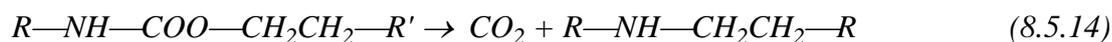
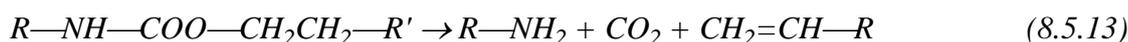
Серед інших можливих побічних реакцій варто назвати димеризацію ізоціанатів до карбодімідів



і тримеризацію



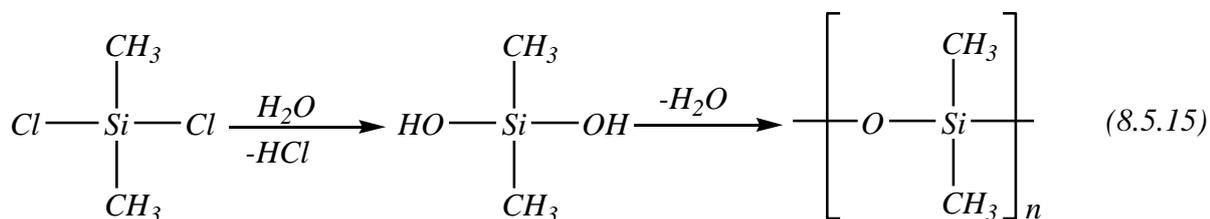
Через такі побічні реакції важко підтримувати еквімолярне співвідношення вихідних речовин – діізоціанату й діолу. Тому реакцію часто ведуть у присутності невеликого надлишку діізоціанату, що покриває його участь у побічних реакціях. Зазначені побічні реакції відіграють істотну роль і у визначенні ряду інших параметрів процесу. Як правило, реакцію здійснюють за порівняно невисоких температур (100–120 °С). Крім того, щоб уникнути різних побічних процесів, реакцію ведуть під час відсутності добавок третинних амінів, солей металів або інших основ, що є каталізаторами процесу утворення уретанів, але можуть каталізувати й побічні реакції. Синтез поліуретанів проводять у розчині. Поліконденсація в розплаві не застосовується, тому що температура плавлення більшості поліуретанів є вище температури реакції їх розкладу. Високі температури реакції небажані також через небезпеку різних деструктивних процесів, наприклад



і розкладання поліуретану на вихідні ізоціанат і спирт.

### Полісилоксани

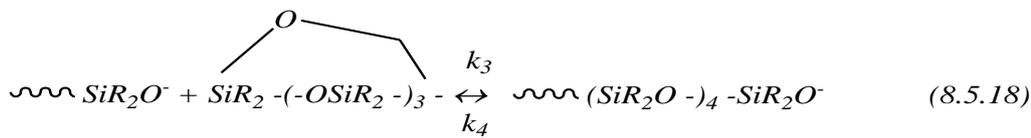
Полісилоксани, або силікони, як їх часто називають, синтезують, виходячи з хлорсиланів, наприклад з диметилдихлорсилана. Вихідний хлорсилан гідролізується до відповідного силанолу, який потім піддають поліконденсації з дегідратацією.



Обрані умови реакції дозволяють не виділяти силанол, а відразу проводять поліконденсацію, що відбувається з великою швидкістю.

У результаті такої реакції виходить досить низькомолекулярний полімер, що являє собою рідину, яка використовується як змазка. Продукт реакції є сумішшю циклічних і лінійних полімерів різного розміру. Залежно від умов реакції склад продуктів може сильно мінятися. У результаті гідролізу силанів у



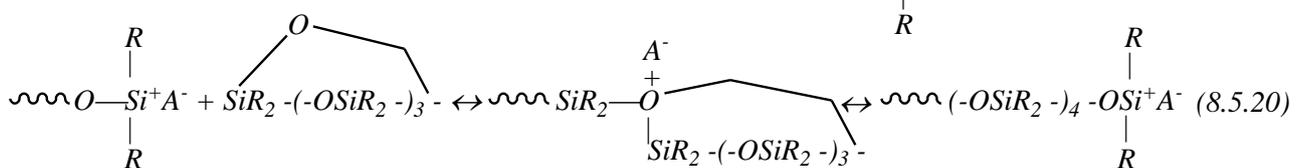
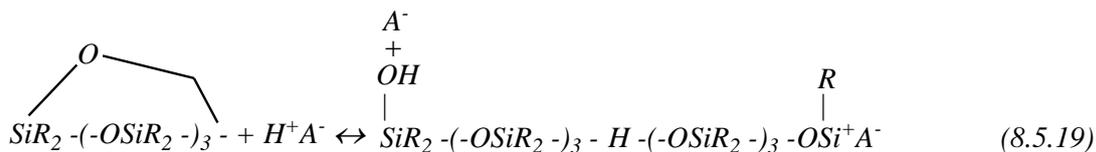


включає нуклеофільну атаку аніона на циклічний мономер аналогічно тому, як це відбувається під час аніонної полімеризації епоксидів. Ріст ланцюга припиняється шляхом додавання агентів обриву.

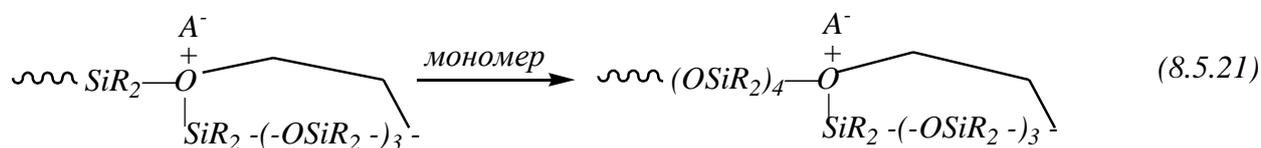
Цікавим аспектом цієї полімеризації є спостереження, що  $\Delta H$  реакції близька до нуля і, що особливо дивно, ентропія  $\Delta S$  – величина позитивна, рівна  $\sim 1,6$  кал/(моль·К) [6,7 Дж/(моль·К)]. Основний вплив у разі такої полімеризації робить зростання ентропії (невпорядкованості) під час полімеризації. Позитивне значення  $\Delta S$  – дуже рідкісний випадок для полімеризації. Єдиними описаними прикладами позитивного значення  $\Delta S$  є випадки полімеризації циклічних октамерів сірки й селену. Усі інші процеси полімеризації супроводжуються зменшенням ентропії внаслідок зменшення невпорядкованості полімеру порівняно з його мономером. Позитивну  $\Delta S$  для реакцій полімеризації циклічних силоксанів, сірки й селену можна пояснити великою гнучкістю лінійних полімерних ланцюгів, зумовленою великими розмірами атомів, що утворюють ці ланцюги. Така гнучкість веде до великих ступенів свободи в лінійних полімерах порівняно з циклічними мономерами.

#### Катіонна полімеризація циклосилоксанів

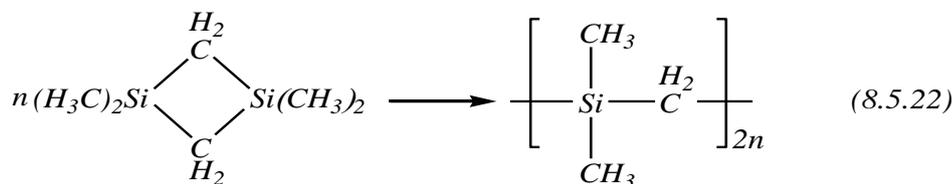
Катіонну полімеризацію циклічних силоксанів проводять із протонними кислотами й кислотами Льюїса. Як ініціювання (рівн. 31), так і ріст ланцюга (рівн. 32) відбувається через третинний іон оксонію, що перебудовується в перехідний іон силіконію:



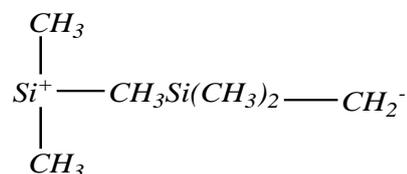
Доказів існування іона силіконію в наведеному вище механізмі немає. Наявні про цю полімеризацію дані можуть так само бути витлумачені з позицій механізму, що включає електронну атаку третинного іона оксонію на мономер (без перегрупування в іон силіконію), аналогічно полімеризації циклічних ефірів:



Цікаво, що було висловлене припущення про існування іона силіконію як проміжного продукту і в іншому випадку полімеризації. Так, думають, що каталізована кислотами полімеризація 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисилциклобутану

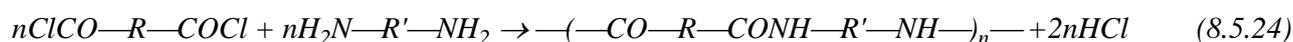
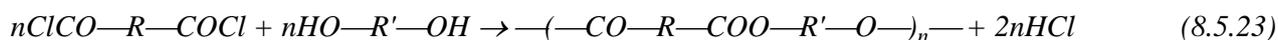


протікає через проміжну сполуку:



### Міжфазна поліконденсація

Багато полімерів, що в промисловості одержують високотемпературною поліконденсацією, можна синтезувати також, використовуючи для цієї мети реакцію Шоттена–Баумана, яка протікає з високою швидкістю з використанням хлорангідридів карбонових кислот. Так, складні поліефіри й поліаміди можна одержати, замінюючи дикарбонову кислоту або її діефір на більш реакційноздатне похідне її – дихлорангідрид:





### Молекулярно-масовий розподіл в поліконденсації

Молекулярно-масовий розподіл у нелінійній поліконденсації розглянутого вище типу буде набагато вужчий, ніж у лінійній. У такому разі кількість молекул з розмірами, що значно відрізняються від середніх, імовірно, повинна бути менша ніж у лінійній поліконденсації. В іншому випадку статистично можливі розгалуження  $f$  у молекулі повинні бути б бути або дуже довгими, або дуже короткими.

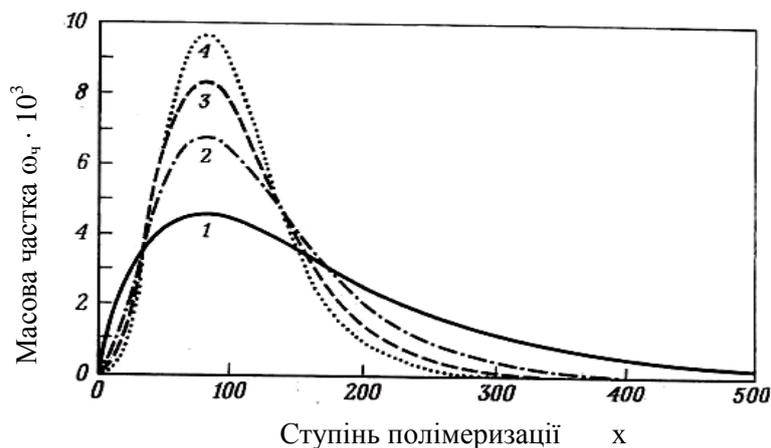


Рис. 8.4. Розподіл макромолекул за масою у тривимірній поліконденсації [4]

Зі статистичного аналізу отримані функції розподілу [4] для такої поліконденсації, і його результати подані нижче:

$$\bar{X}_n = \frac{fp+1-p}{1-p}, \quad (13)$$

$$\bar{X}_w = \frac{(f-1)^2 p^2 + (3f-2)p+1}{(fp+1-p)(1-p)}.$$

Ширина розподілу характеризується виразом

$$\frac{\bar{X}_w}{\bar{X}_n} = 1 + \frac{fp}{(fp+1-p)^2}, \quad (14)$$

який у межі за умови, що  $p = 1$  стає рівним:

$$\frac{\bar{X}_w}{\bar{X}_n} = 1 + \frac{1}{f}. \quad (15)$$

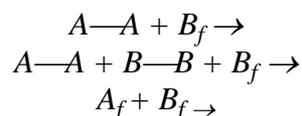
На рис. 3 наведений розподіл за масою (рівн. 38) для декількох величин  $f$ . При цьому ступінь завершеності реакції обирався з розрахунку постійного середньочислового ступеня полімеризації, рівного в усіх чотирьох випадках. З ростом функціональності мономера  $A_f$  розподіл за розмірами стає вужчим.

Дійсно, як видно з рівняння 40, за умови, що  $p = 1$ , відношення  $\bar{X}_w/\bar{X}_n$  зменшується з 2 за  $f = 1$  до 1,25 за  $f = 4$ . Якщо значення  $f$  рівне 1 або 2, то виходять лінійні полімери, розгалужені ж полімери утворюються за  $f > 2$ . З'єднання двох полімерних ланцюгів типу А – В в одну макромолекулу через молекулу А – А призводить до полімеру зі значно більш вузьким розподілом, ніж під час звичайної поліконденсації мономерів типу А – В або А – А і В – В.

### Зшивання в поліконденсації

Поліконденсація речовини А – В і  $A_f$  (за  $f$  більше 2) у присутності речовини В – У призводить не тільки до розгалуження ланцюгів, але й до утворення зшитого полімеру. У присутності реагента В – У розгалуження однієї макромолекули здатні реагувати з розгалуженнями іншої макромолекули. Схематичне зображення зшитого полімеру XIV дає уявлення про те, як два полімерні ланцюги з'єднуються. Містки, що з'єднують різні ланцюги, називаються поперечними зв'язками або зшивками. До утворення зшивок веде взаємодія двох розгалужень із різними кінцевими функціональними групами, позначеними стрілками у формулі XIV, наприклад групами А і В.

Зшивання буде мати місце в усіх реакціях поліконденсації, в яких беруть участь реагенти з функціональністю більше двох. До них належать такі реакції:

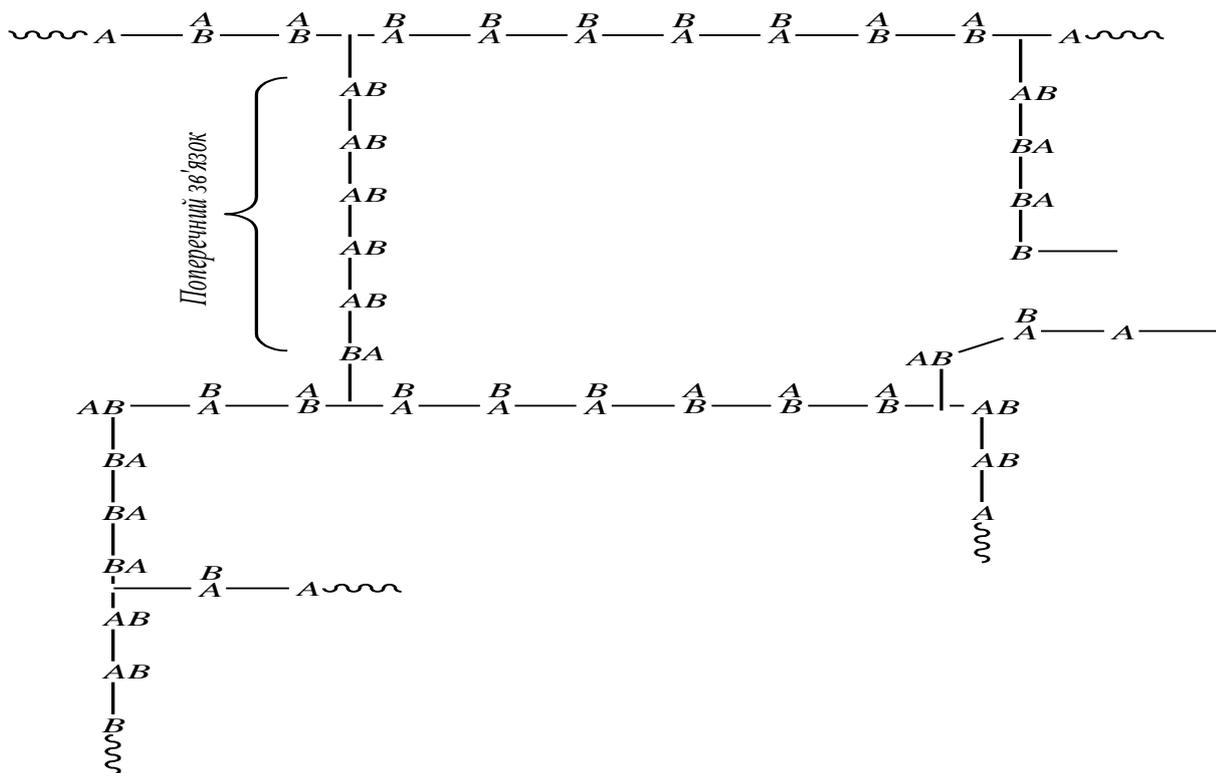


Характерною ознакою тривимірної поліконденсації є гелеутворення, що настає у визначений момент реакції. У цей момент, названий точкою гелеутворення, спочатку спостерігається утворення гелю або нерозчинного полімеру (за точку гелеутворення приймається момент, коли система втрачає плинність, тобто пухирці повітря вже не можуть пересуватися в ній). Гель нерозчинний у різних розчинниках за підвищених температур, коли ще не відбувається деструкція полімеру. Гель відповідає утворенню нескінченної сітки, в якій полімерні молекули з'єднані в одну гігантську макромолекулу. По суті гель являє собою одну макромолекулу. Золь-фракція полімеру розчинна в органічних розчинниках. У разі продовження поліконденсації після точки

гелеутворення кількість гелю збільшується за рахунок золю й усе більше й більше молекул золю перетворюється в гель. У процесі гелеутворення фізичний стан системи різко міняється. Із в'язкої рідини вона перетворюється в гелеподібний полімер з нескінченно великою в'язкістю.

Реакції зшивання мають величезне практичне значення. Зшиті пластики все частіше застосовуються як конструкційні матеріали завдяки високій термо- й теплостійкості. Їх тверда сітчаста структура забезпечує високу стабільність розмірів таких полімерів у різних умовах експлуатації. Подібні полімери не течуть у разі нагрівання й називаються терморективними полімерами або реактопластами.

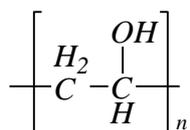
Майже всі полімери, одержувані полімеризацією, є термопластами, і лише невелика їх кількість піддається зшиванню. Про практичну цінність терморективних полімерів свідчить те, що з приблизно 6,8 млн. т пластмас, зроблених у США, майже 1,6 млн. т складала зшиті пластики.[13]



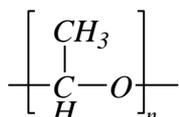
## 8.7. Стереохімія полімеризації і поліконденсації

У полімерах зустрічається кілька типів структурної ізомерії. Існують полімери з однаковим сумарним хімічним складом, але з різним взаємним

розташуванням атомів або груп атомів. Такі ізомерні полімери можна одержувати в разі використання в їхньому синтезі ізомерних мономерів. До таких полімерів належать, наприклад, полівініловий спирт, поліацетальдегід і поліоксіетилен, ізомерні також поліметилметакрилат і поліетилакрилат, полі-ε-капролактамі і полігексаметиленадипінамід.



полівініловий спирт

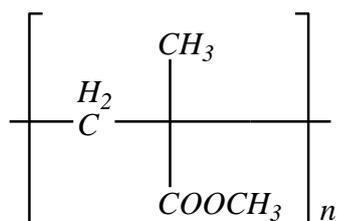


поліацетальдегід

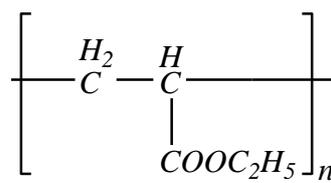


поліоксіетилен

є ізомерами, хоча вихідні речовини для їхнього синтезу, строго кажучи, не можна називати ізомерами: ε-капролактамі має такий сумарний склад, як і суміш (1:1) гексаметилендіаміну й адипінової кислоти. Аналогічно цьому співполімер (1:1) етилену й бутену-1 ізомерний поліпропіленові.



поліметилметакрилат



поліетиакрилат

Ізомерні полімери можна одержувати також з одного мономера, якщо є кілька шляхів його полімеризації. Полімер, що утвориться в невеликих кількостях у результаті полімеризації з розташуванням мономерів голова до голови, ізомерний полімерові зі звичайним приєднанням голова до хвоста. Ізомерні полімери можна одержати в результаті полімеризації мономерів із двома полімеризуючими групами, якщо є можливість направляти полімеризацію одним або іншим шляхом. Прикладами такого типу ізомерії є 1,2- і 1,4-полімери дієнів-1,3, окремі реакції полімеризації кетенів і акролеїну по подвійних вуглець-вуглецевих і карбонільних зв'язках, а також синтез полімерів лінійної і циклічної структури на основі незв'язаних дієнів. Усі зазначені приклади структурної ізомерії становлять інтерес, тому що ізомерні полімери значно відрізняються за своїми фізико-хімічними властивостями.

У цьому розділі основна увага буде зосереджена на іншому типі ізомерії в полімерах – стереоізомерії, зумовленої особливими умовами синтезу полімерів. Важливість цього питання зумовлене тим впливом, який стереоізомерія робить на ряд найважливіших властивостей полімерів. На стереоізомерію під час полімеризації алкенів звернув увагу ще Штаудингер 1932 року. Однак тільки в останні роки було показано, що полімеризацію можна провести в таких умовах, коли під час кожного акту росту ланцюга буде виявлятися можливість стереоізомерії. Крім того, раніше практично не розглядали питання синтезу полімерів з упорядкованою просторовою конфігурацією, у процесі якого стереоізомерія повторюваних елементарних ланок забезпечувала створення впорядкованих або регулярних, а не хаотичних структур. До найважливіших досягнень полімерної хімії за останнє десятиліття варто зарахувати з'ясування існування стереоізомерії в полімерах. Але найбільш істотним є те, що Циглер і Натта зуміли знайти зручний метод синтезу полімерів із високим вмістом стереорегулярної структури. Тут доречно зауважити, що ми тепер тільки починаємо робити те, чим природа займається протягом тисячоліть. У природі зустрічаються стереорегулярні полімери різних типів, до яких належать натуральний каучук, целюлоза, крохмаль і різні біополімери.

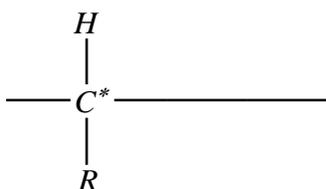
### *Типи стереоізомерії в полімерах*

Сtereoізомерія в полімерах, як і в усіх органічних сполуках, буває двох типів: геометрична й оптична, причому своєю появою вона зобов'язана різним розташуванням (конфігураціям) атомів або груп атомів у молекулі. Геометрична ізомерія виникає внаслідок різного розташування замісників за подвійного вуглець-вуглецевого зв'язку або в циклічних структурах. Оптична ізомерія зумовлена різною конфігурацією замісників при ненасиченому атомі вуглецю. Термін “конфігурація” не слід плутати з терміном “конформація”. Під конформацією розуміється різне розташування атомів або груп атомів у молекулі, що зумовлено простим обертанням навколо одинарних зв'язків. Прикладами різних конформацій полімерів є цілком витягнутий плоский зигзаг, хаотично згорнутий клубок, спіраль і пластинчато складені ланцюги. При

цьому молекули з різним розташуванням називають конформаційними ізомерами, які можуть перетворюватися один в один під час простого обертання. Разом із тим конфігураційна ізомерія визначається ізомером з різним розташуванням атомів або груп атомів, які не можна перетворити один в один без розриву й повторного утворення хімічних зв'язків.

### *Центр стеричної ізомерії*

Ізомерія спостерігається під час полімеризації будь-яких алкенів, що містять замісник біля атома вуглецю, який утворює подвійний зв'язок. У результаті полімеризації монозаміщеного етилену  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  (де R – замісник) утворюються полімери, в яких кожен другий атом вуглецю полімерного ланцюга теоретично можна вважати асиметричним. Кожний з таких “асиметричних” атомів вуглецю, що позначаються  $\text{C}^*$ , схематично виглядає так:



Тут асиметрія, очевидно, може бути зумовлена тим, що атом вуглецю  $\text{C}^*$  має чотири різні замісники: H, R і два полімерних сегменти ( $\sim$  і  $\sim\sim$ ) різної довжини. Хоча на якийсь час цей погляд і набув поширення, зараз такі атоми вуглецю, як  $\text{C}^*$ , уже не вважають істинно асиметричними. Дійсна асиметрія в атомі (або молекулі), тобто асиметрія, що виявляється в оптичній активності, визначається лише кількома першими атомами будь-якого замісника, приєднаними до вданого асиметричного атома. Перші ж кілька атомів двох полімерних сегментів, приєднані до  $\text{C}^*$ , однакові, тому  $\text{C}^*$  не може бути асиметричним атомом. У результаті такі полімерні структури не виявляють оптичної активності. До аналогічного висновку призводить і таке міркування: коли  $\text{C}^*$  є площина внутрішньої симетрії, оскільки два полімерні сегменти еквівалентні, тоді внутрішня компенсація зумовлює відсутність оптичного обертання.

Хоча  $C^*$  не є істинно асиметричним центром, він являє собою центр стеричної ізомерії під час полімеризації  $CH_2=CHR$ . Кожен такий центр, який

для зручності можна називати “асиметричним”, може існувати в одній із двох різних конфігурацій. Припускаючи, що основний ланцюг полімеру  $(-CH_2=CHR-)_n$  є витягнутою плоскою зигзагоподібною конформацією, для кожного “асиметричного” атома вуглецю можна подати дві різні конфігурації, які відрізняються розташуванням групи щодо площини вуглецевого ланцюга полімеру. Якщо вважати, що площина вуглецевого ланцюга полімеру розміщена в площині сторінки, групи будуть розташовуватися зверху або знизу такої площини. Дві конфігурації звичайно називаються R і S-конфігураціями або D- і L-конфігураціями, хоча такими символами, строго кажучи, користуватися не можна, бо вони належать до позначення дійсної асиметрії, що в даному разі відсутня. Рекомендують конфігурації при псевдоасиметричних центрах позначати буквами r- і s-, але це поки не набуло поширення.

#### *Тактичність*

Регулярність, до якої послідовні “асиметричні” центри показують однакову конфігурацію, визначає сумарний порядок або тактичність полімерного ланцюга. (Термін “тактичність” часто застосовується на практиці для позначення кристалічності зразка полімеру.)

Якщо замісники в “асиметричних” атомів вуглецю хаотично розташовані зверху й знизу площини зигзагоподібного основного полімерного ланцюга, то полімер не має ніякого порядку й називається атактичним. Можливі два типи впорядкованих, або тактичних, структур полімеру: ізотактичний і синдіотактичний.

Для ізотактичного полімеру характерним є те, що центр стеричної ізомерії для кожної повторюваної ланки має ту саму конфігурацію. У неї групи будуть розташовані по один бік від площини вуглецевого ланцюга полімеру: усі зверху або знизу від неї. Синдіотактичним називається полімер, у якого центри стеричної ізомерії в кожній повторюваній ланці ланцюга мають конфігурації, протилежні конфігураціям сусідніх із ним ланок.

У молекулі такого полімеру R- і S-конфігурації регулярно чергуються вздовж полімерного ланцюга або, іншими словами, групи розташовуються над і під площиною полімерного ланцюга в регулярному порядку, що чергується.

На рис.4 наведені розглянуті різні типи полімерних структур. При цьому застосовуються два типи зображень. За допомогою структур, зображених ліворуч, хочуть показати, що вуглецевий ланцюг міститься в площині сторінки, а замісники К і Н розташовані над цією площиною й під нею. Праворуч подані відповідні фішерівські проекційні формули.

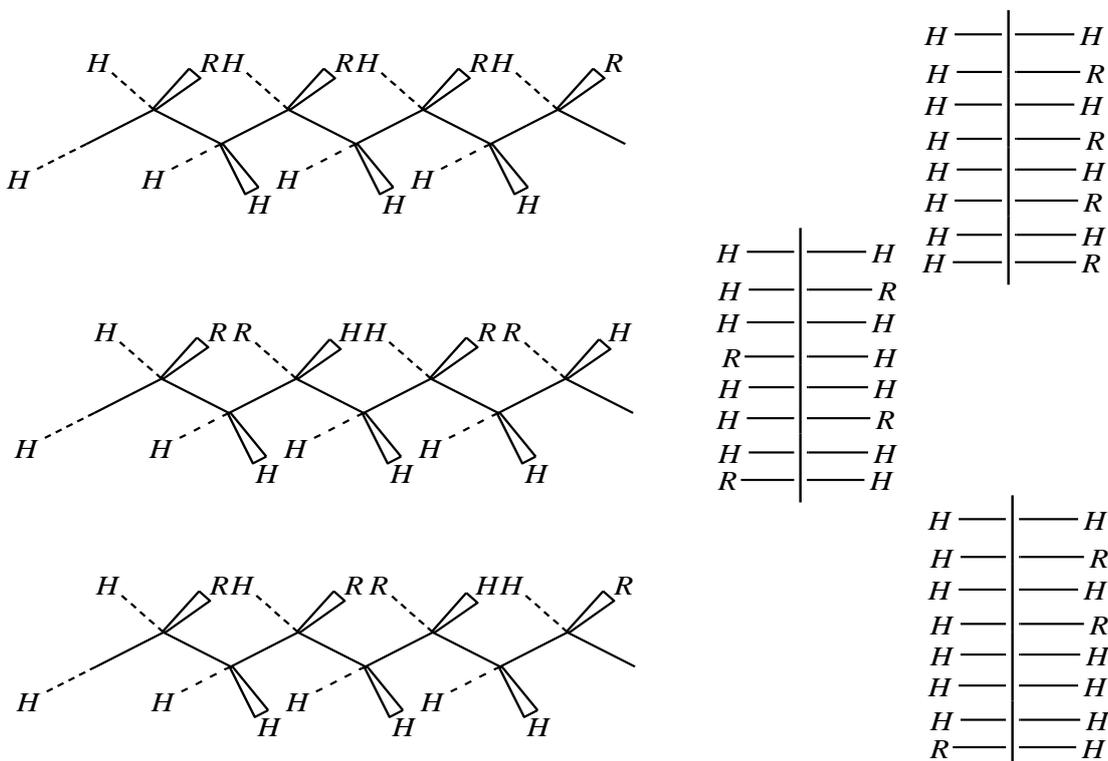


Рис. 8.5 Різні структури полімерів монозаміщених відповідних етилену  $-(CH_2-CHR-)_n-$ . Пунктирними лініями та трикутниками позначені зв'язки при замісниках, що розміщені відповідно, нище і вище плоского вуглець-вуглецевого зв'язку:  
 а) ізотактичний;  
 б) синдіотактичний;  
 в) атактичний.

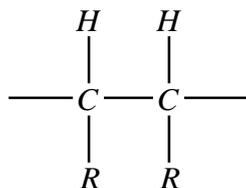
Вертикальними лініями в них зображені зв'язки, спрямовані за площину сторінки, горизонтальні риси відповідають зв'язкам, спрямованим від площини сторінки до ока. Конфігурація в кожного атома вуглецю основного полімерного ланцюга у фішерівських формулах зображена для полімеру в екліптичній конформації, тоді як у реальному полімері ми маємо справу з зигзагоподібною конформацією.

Реакції полімеризації, що протікають з утворенням тактичних структур (ізотактичних або синдіотактичних), називаються реакціями стереоспецифічної полімеризації, а такі полімери – стереорегулярними полімерами. (Тут терміни “стереорегулярний” і “стереоспецифічний” мають практично той самий зміст.) Для найменування або позначення різних просторових ізомерних полімерів користуються інструкцією, рекомендованою IUPAC Міжнародним союзом з чистої і прикладної хімії. Перед власне назвою хімічної структури полімеру для позначення його тактичної структури ставиться слово “ізотактичний” або “синдіотактичний”, наприклад, ізотактичний поліпропілен. З цією ж метою перед формулою полімеру ставляться приставки *it-* і *st-*, наприклад *it*-[CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)]<sub>n</sub>, *st*-[CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)]<sub>n</sub>. Якщо ж перед назвою полімеру немає цих термінів, це означає, що ми маємо справу з атактичним полімером, наприклад, якщо написано поліпропілен, то це атактичний поліпропілен.

### 8.7.1. Полімеризація дизаміщених етиленів

Наявність і тип тактичності для полімерів дизаміщених етиленів залежить від положення й природи замісників. Під час полімеризації 1,1-дизаміщених етиленів (CH<sub>2</sub>=CRR') стереоізомерія відсутня, якщо групи R і R' однакові, як, наприклад, в ізобутилені або вініліденхлориді. Якщо групи R і R' мають різну природу (наприклад, –CH<sub>3</sub> і –COOCH<sub>3</sub> у метилметакрилаті), то має місце така ж стереоізомерія, як і в полімерах монозаміщеного етилену. Метильні групи можуть бути над площиною основного полімерного ланцюга або під площиною (ізотактичний полімер), можуть міститися і регулярно впорядковано чергуватися то зверху, то знизу площини ланцюга (синдіотактичний полімер) або розташовуватися хаотично (атактичний полімер). Наявність другого замісника не впливає на стереоізомерію, тому що просторове положення першого замісника автоматично фіксує положення другого замісника. Другий замісник розташовується ізотактично, якщо перший замісник ізотактичний, синдіотактично – якщо перший замісник синдіотактичний, і атактично – якщо перший замісник атактичний.

## Полімери 1,2-дизаміщених етиленів



Іншими особливостями характеризується полімеризація 1,2-дизаміщених етиленів  $\text{RCH=CHR}'$ , наприклад пентену-2 ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$ ). У результаті полімеризації таких сполук утвориться полімер, що має два центри стеричної ізомерії (два “асиметричні” атоми вуглецю). При цьому виникає можливість вияву дитактичності, що визначається різними сполученнями тактичності для обох центрів. На рис. 8.6 представлено чотири різні стереорегулярні структури такого типу. Диізотактичні структури утворюються тоді, коли кожний із двох різних центрів стеричної ізомерії є ізотактичним, дисиндіотактичні – коли кожний із двох різних центрів синдіотактичний. Треодиізотактична структура відповідає диізотактичному полімерові, в якому два центри стеричної ізомерії в протилежних конфігураціях. При зигзагоподібному графічному зображенні два замісники –  $\text{R}$  і  $\text{R}'$  – розташовані по один бік від площини основного полімерного ланцюга. У фішерівській проекції  $\text{R}$  і  $\text{R}'$  розташовуються по різні боки від лінії, що представляє полімерний ланцюг. Еритродиізотактичною структурою характеризується диізотактичний полімер, у якого конфігурації при обох центрах стеричної ізомерії однакові. Розбіжності між еритро- і треодиізотактичними структурами наочно видно на формулах Ньюмена (рис. 8.6), що зображують послідовні атоми вуглецю в полімерному ланцюзі в екліптичних конформаціях.

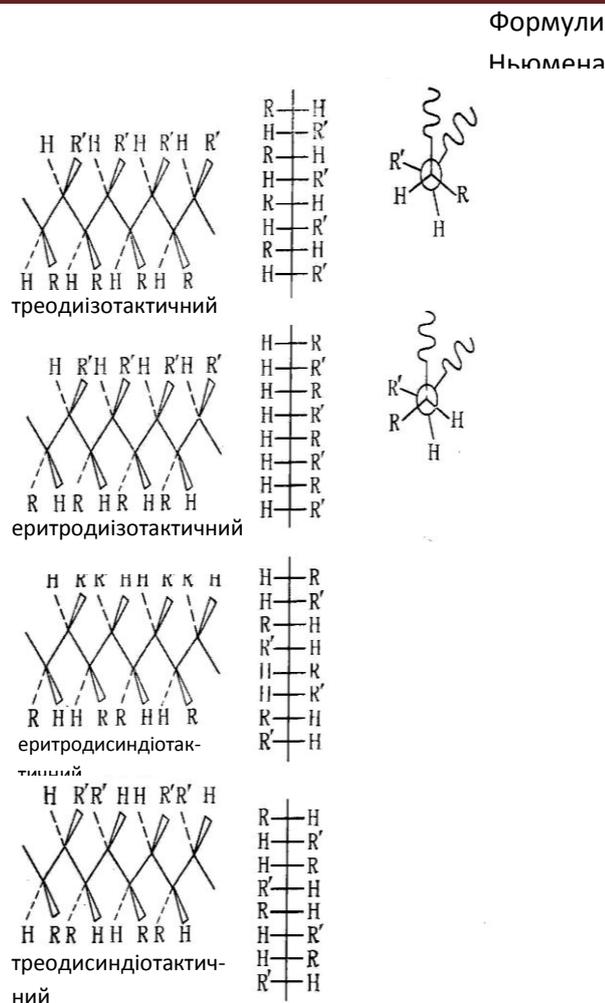


Рис.8.6 Стереорегулярні структури полімерів 1,2-дизаміщених похідних етилену  $(-CHR-CHR'-)_n$

Треодисиндіотактичними й еритродисиндіотактичними полімерами називаються дисиндіотактичні полімери з протилежними й однаковими конфігураціями по обидва боки відповідно. Уважний розгляд двох таких дисиндіотактичних структур показує, що вони цілком ідентичні й відрізняються тільки кінцевими групами. Таким чином, практично є лише один дисиндіотактичний полімер. Номенклатура для дитактичних полімерів будується на тих же принципах, що й для монотактичних полімерів. Так, різними стереорегулярними ізомерами поліпентену-2 минулого були б треодіізотактичний поліпентен-2, еритродіізотактичний поліпентен-2 і дисиндіотактичний поліпентен-2; у формулах їх перед  $[CH(CH_3)CH(C_2H_5)]_n$  ставляться відповідно префікси *tit-*, *eit-* і *st-*.

## 8.8. Стереоізомери

Стереоізомерія може виявлятися не тільки в полімерів алкенів, але й у ряді інших полімерів.[15]

Утворення впорядкованих структур можливе в результаті полімеризації карбонільних мономерів ( $RCHO$  и  $RCOR'$ ) і ряду циклічних мономерів з розкриттям циклу. Так, наприклад, полімери на основі ацетальдегіду й оксиду пропілену можуть мати ізотактичну й синдіотактичну структуру. Поліацетальдегід, подібно до всіх вищеописаних полімерів алкенів, не містить істинно асиметричних центрів (оскільки в нього інша площина симетрії), тому й не може мати оптичну активність. Однак у поліоксипропілену внутрішня площина симетрії відсутня, бо він має несиметричну повторювану ланку –  $CH_2CH(CH_3)O-$ , тому в його структурі III є істинно асиметричний центр – атом вуглецю  $C^*$ .

На відміну від структур I і II сусідство вуглецю й кисню в структурі III зумовлює асиметричність цього атома C, тому поліоксипропілен у ізотактичній формі може мати оптичну активність. Синдіотактичний поліоксипропілен, мабуть, має оптичну активність; унаслідок чергування конфігурацій в асиметричних атомів уздовж полімерного ланцюга оптична активність зникає.

Необхідно зазначити, що стереорегулярність полімерів, отриманих полімеризацією з розкриттям циклу, не зумовлена утворенням **асиметричних** центрів у результаті виникнення нових зв'язків у процесі полімеризації, як це має місце в полімеризації алкенів або карбоніловмісних мономерів. Навпаки, у разі полімеризації з розкриттям циклу асиметричний центр утримується вже у вихідному мономері (наприклад, оксиду пропілену).

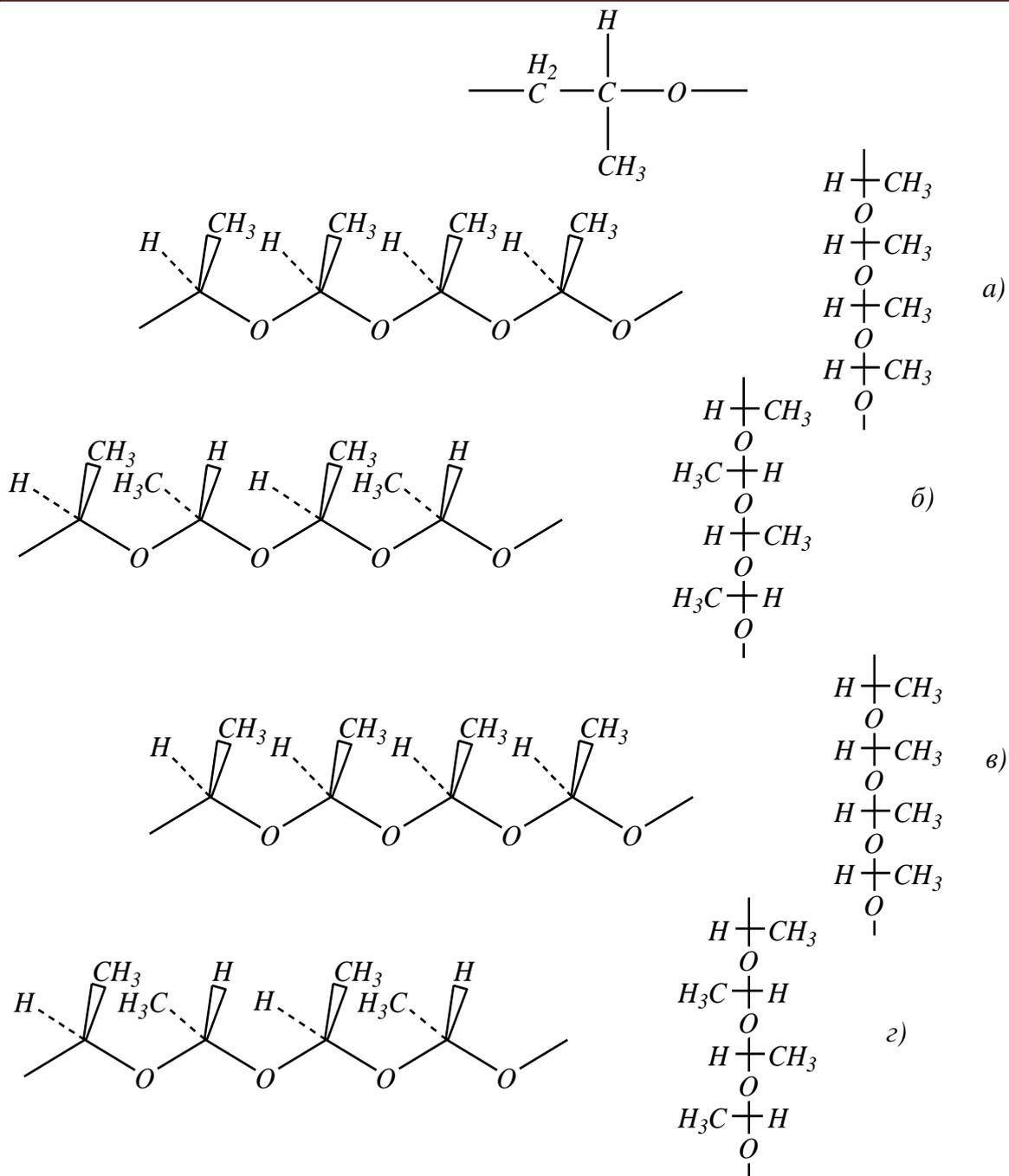


Рис. 8.7 Стереорегулярні структури поліацетальдегіду

$\text{---}[\text{---CH}(\text{CH}_3)\text{O---}]_n\text{---}$ :

а, в--ізотактичні структури;

б, г--синдіотактичні структури.



## 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  $70\text{--}80^{\circ}\text{C}$  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.

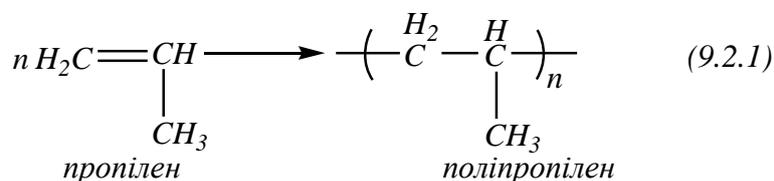
Застосування: ізоляційні оболонки електродротів, найбільше – плівки для упаковки й тара, каністри, пляшки, бочки – лиття під тиском із видуванням, газові, водопровідні труби.

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

## 9.2. 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.



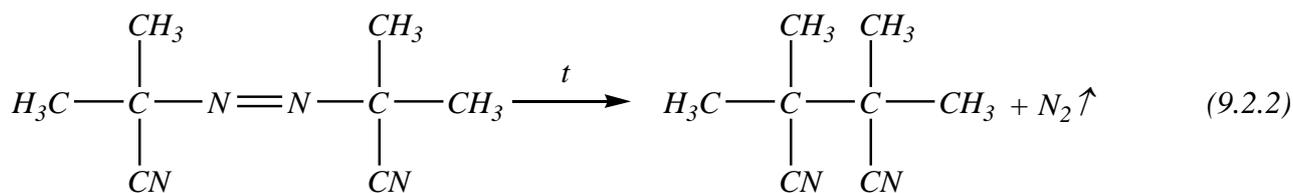
Кристалічний ПП є найбільш легким з усіх відомих жорстких полімерів ( $d \sim 0,9 \text{ г/см}^3$ ) і вирізняється високою міцністю в разі розриву, жорсткістю, твердістю. За міцністю на розрив ПП перевищує ПЕ, але поступається йому за морозостійкістю ( $t^\circ$  крихкості від -5°C до -15°C). У ПП хороші 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.

### 9.2.1. Полістирол (ПСт)

Полімеризацію стирулу 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 250–300°C розкладається з утворенням стирулу 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 (~ 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.

### 9.3. 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  $-13,9\text{ }^\circ\text{C}$ , температура замерзання  $-159,7\text{ }^\circ\text{C}$ . 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, солярному 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:

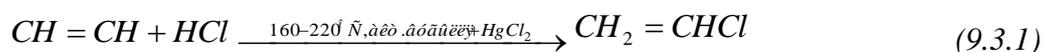
гідрохлоруванням ацетилену;

піролізом дихлоретану;

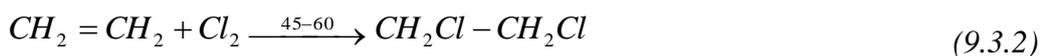
високотемпературним хлоруванням;

оксихлоруванням етилену.

Найчастіше застосовують другий і третій методи, через наявність дешевого етилену. Гідрохлорування ацетилену:



Піроліздіхлоретану, який одержують хлоруванням етилену:



Високотемпературне хлорування етилену:



Оксихлорування етилену:



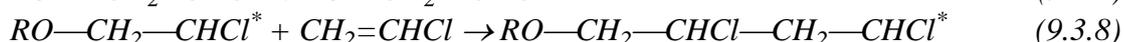
### 9.3.1. Технологія виробництва полівінілхлориду в масі

Хімізм процесу. Процес полімеризації ВХ можна зобразити рівнянням реакції.

Схема ініціювання:



Утворені вільні радикали ініціюють полімеризацію ВХ шляхом утворення з мономером активних центрів:



Далі ріст ланцюга проходить за такою схемою:



Обрив ланцюга по радикальній полімеризації ВХ протікає з імовірністю 2/3, диспропорціонуванням, шляхом рекомбінації утворюється 1/3 молекул ПВХ у результаті обриву ланцюга. Однією з особливостей радикальної полімеризації ВХ є здатність до передачі ланцюга на мономер. У результаті отриманий ПВХ має аморфну структуру, степінь кристалічності не перевищує 10%.

За відсутності кисню та ініціаторів термічна полімеризація вінілхлориду не відбувається, але в присутності кисню полімер утворюється порівняно швидко після деякого індукційного періоду. Полімеризація ВХ в присутності ініціаторів протікає в азоті швидше, ніж у повітрі. Реакція полімеризації дуже чутлива до різних добавок. Ацетилен, метиловий та етиловий спирти, соляна кислота сильно сповільнюють швидкість процесу, а стирол, гідрохінон, резорцин, анілін, дифеніламін, фенол зупиняють його.

Під час полімеризації ВХ у масі реакція протікає в рідкому мономері, в ньому попередньо розчинений ініціатор, і супроводжується утворенням порошку полімеру, нерозчинного у ВХ. Процес відбувається періодичним чи неперервним методом, за понижених ( $-10 \div -20^\circ\text{C}$ ) і звичайних ( $40 \div 70^\circ\text{C}$ ) температур. За однією зі схем технологічний процес включає в себе такі стадії: попередня полімеризація ВХ;

кінцева полімеризація ВХ;  
 виділення порошку полімеру;  
 промивання, сушка;  
 просіювання та упакування (рис. 9.1.).

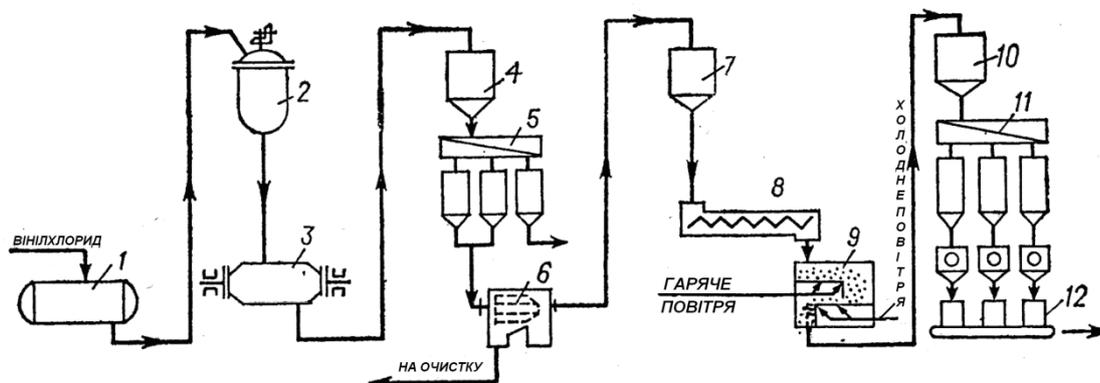


Рис.9.1. Схема виробництва ПВХ в масі: 1 – збірник; 2 – автоклав; 3 – горизонтальний автоклав; 4, 7, 10 – бункери; 5, 11 – вібрсити; 6 – центрифуга; 8 – транспортер; 9 – сушильня; 12 – тара для порошку ПВХ.

Із збірника 1 в автоклав 2 загрузають ВХ та ініціатор (динітрил азобісізомаляної кислоти, ізопропілпероксидикарбонат та ін.), а в сорочку подають воду з температурою 60 – 65 °С. Тиск у автоклаві підвищується до 0,9 – 1,0 МПа. Під час постійного перемішування турбінною мішалкою протягом 0,25 – 1 год відбувається попередня полімеризація ВХ (на 10%), яка призводить до утворення суспензії ПВХ у рідкому ВХ. Контроль полімеризації здійснюють за тиском у автоклаві та температурою води, яка циркулює в сорочці.

Суспензію зливають у горизонтальний автоклав 3, обладнаний сорочкою для обігріву та стрічко-спіральною мішалкою для перемішування реакційної суміші, додають регулятор молекулярної маси (транс-дихлоретилен, циклопентен, тетрагідрофуран) і низькотемпературний ініціатор (аскорбінову кислоту – пероксид водню – сульфат заліза (1:1); триетилбор – гідропероксид трет-бутилу та ін.). Реакцію протягом 7,5-9,5 год доводять до 60 – 85%-ної конверсії ВХ за температури -10÷-20°С ВХ, що не прореагував, з автоклаву після фільтрування, охолодження та конденсації повертається в збірник 1, а порошок полімеру поступає в бункер 4 і далі на вібрсито 5, де відбирається фракція з розміром частинок не більше 1мм. Порошок полімеру промивають

гарячою водою в центрифугі 6, подають у бункер 7, а потім за допомогою транспортера 8 загрузають у сушарку 9. Після сушіння гарячим повітрям порошок збирають у бункер 10, просіюють на віброситі 11 та упаковують у тару 12. Крупну фракцію ПВХ подрібнюють та переробляють окремо.

Процес попередньої та кінцевої полімеризації ВХ проводять у автоклавах, які добре вивільнені від кисню шляхом продування ВХ. Під час полімеризації потрібно відводити теплоту реакції, тому що підвищення температури реакційної суміші призводить до утворення полімеру з більш низькою молекулярною масою. Після закінчення процесу через кожні 3 – 4 операції автоклави очищують від налиплого на стінки полімеру, оскільки це погіршує умови теплопередачі. Одержаний ПВХ відрізняється високою полідисперсністю та широким молекулярно-масовим розподіленням.

Позитивом процесу є велика чистота полімеру, електроізоляційні властивості, прозорість виробів.

### **9.3.2. Технологія виробництва полівінілхлориду в суспензії**

Велика частина ПВХ виготовляється суспензійним методом, який забезпечує високу якість полімеру (з порівняно вузьким молекулярно-масовим розподілом) і добре регулювання процесу (відхилення температури не перевищує  $0,5^{\circ}\text{C}$ ). Відвід теплоти реакції ( $91,6$  кДж/моль) відбувається через дисперсне середовище (водну фазу), в якому диспергують рідкий ВХ в присутності гідрофільних захисних колоїдів (стабілізаторів суспензії).

Вінілхлорид у водній фазі знаходиться у вигляді крапель, в яких і відбувається його полімеризація. Спочатку в кожній краплі виникають первинні частинки, які набухли в мономері і які, у випадку збільшення їх числа, злипаються. Це спостерігається за конверсії ВХ 20-30%. Далі в процесі завершення полімеризації рідкого ВХ частинки починають збільшуватися. Цей процес проходить через стадію утворення пористих твердих мікроблоків, які в кінцевому результаті перетворюються в монолітні тверді мікроблоки.

Суспензійний ПВХ отримують за напівбезперервною схемою. Полімеризація ВХ – періодичний процес. Подальші операції проводять

безперервно. В якості ініціаторів використовують розчинні в мономері динітрил азобісізомацляної кислоти, пероксид лаурилу, пероксидикарбо-нати та ін. Деякі пероксидикарбонати прискорюють процес полімеризації ВХ у 2-3 рази. Найбільш ефективні суміші ініціаторів. Стабілізаторами служать метилцелюлоза, співполімери вінільного спирту з вінілацетатом та ін. Водорозчинна метилцелюлоза зі складом 26-32% метоксильних груп добре захищає краплі мономеру від агрегування за значно менших концентрацій по відношенню до інших стабілізаторів. Для забезпечення постійного значення рН під час полімеризації ВХ вводять буферні добавки (водорозчинні карбонати або фосфати).

Дуже важливим параметром процесу, що визначає молекулярну масу ПВХ, ступінь розгалуження макромолекул і термостабільність полімеру є температура реакції. На властивості полімеру впливають також масові відношення води і мономеру, ступінь конверсії та інші фактори.

Розміри частинок полімеру (до 600 мкм, як правило, 75 – 150 мкм) залежать від типу використаного стабілізатора, його кількості та інтенсивності перемішування.

Технологічний процес виробництва ПВХ у суспензії складається з таких стадій: полімеризація ВХ; охолодження та відтискання суспензії; сушіння порошку полімеру (рис.9.2.).

Таблиця. 9.2.

## Типові рецепти суспензійної та емульсійної полімеризації ВХ

Назва	Суспензійна полімеризація ВХ	Емульсійна полімеризація ВХ
Вінілхлорид	100	100
Вода	150 – 200	150 – 200
Ініціатор	0,2 – 0,8	1 – 3
Стабілізатор	0,3 – 1	–
Емульгатор	–	1 – 3
Регулятор рН	0,1 – 1	0,25 – 2,0

В емальований реактор 1, що працює під тиском, має об'єм 20-40 м<sup>3</sup> і містить мішалку та сорочку для обігріву й охолодження реакційної суміші, подають визначену кількість деіонізованої води з об'єму 2, розчин стабілізатора з об'єму 3 (через фільтр 4) та розчин ініціатора в мономері з мірника 5. Після чого реактор продувають азотом і під час перемішування завантажують рідкий азот зі збірника 6. Після завантаження компонентів у сорочку реактора подають гарячу воду для нагрівання реакційної суміші до 40°C. Час полімеризації за 42-88°C та тиску 0,5-1,4 МПа складає 20-30 год., конверсія мономеру 80-90%. Закінченням процесу вважають пониження тиску в реакторі до 0,33-0,35 МПа.

ВХ, що не прореагував у вакуумі, видаляють з апарату, збирають у газгольдер, а потім направляють на ректифікацію.

Після очищення він знову використовується для полімеризації. Суспензію полімеру передають у збірник-зосереджувач 7, в якому її змішують з іншими партіями, охолоджують і зливають в центрифугу безперервної дії 8 для відділення полімеру від водяної фази і промивання його водою.

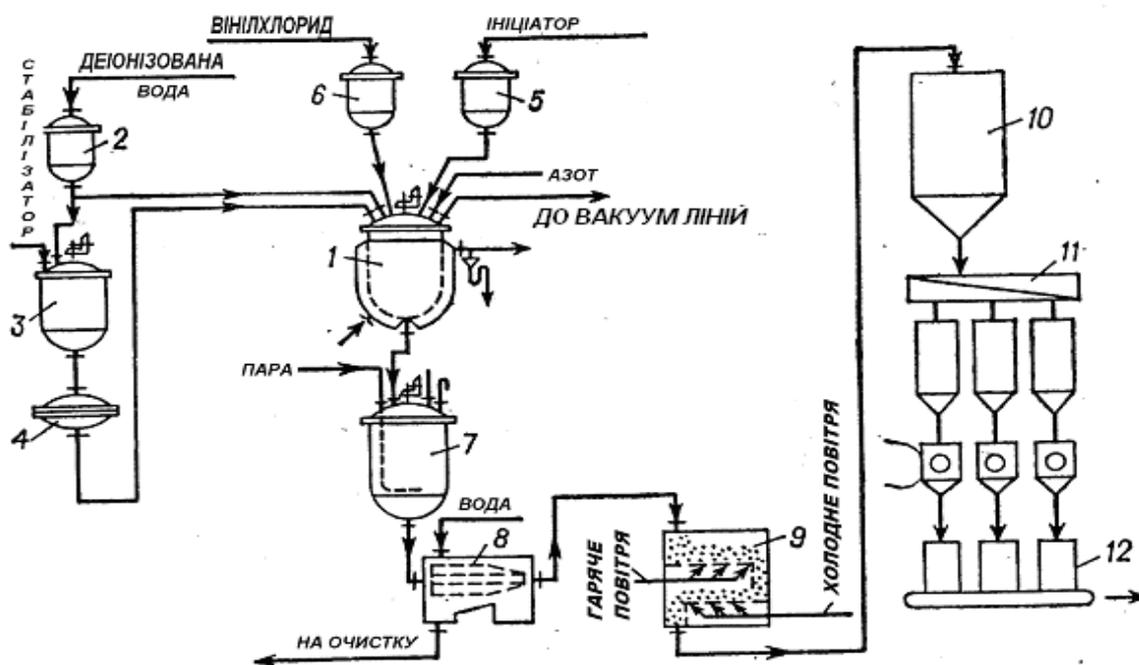


Рис. 9.2. Схема виробництва ПВХ в суспензії: 1 – реактор; 2 – ємність для деіонізованої води; 3 – ємність для розчину стабілізатора; 4 – фільтр; 5 – ваговий мірник розчину ініціатора; 6 – збірник вінілхлориду; 7 – збірник-зосереджувач; 8 – центрифуга; 9 – сушарка; 10 – бункер; 11 – вузол розсіювання порошку; 12 – тара для порошку ПВХ.

Порошок з вологістю 25-35% подається в сушарку 9, де його сушать гарячим повітрям за температури 80-120°C до вмісту води 0,3-0,5 %. Потім порошок стиснутим повітрям передають у бункер 10, а з нього у вузол розсіву 11. Готовий порошок упаковують, а крупну фракцію розмелюють.

Суспензійний ПВХ випускають у вигляді однорідного порошку білого кольору з насипною густиною 450-700 кг/м<sup>3</sup>.

Молекулярна маса полімеру характеризується константою Кф (константа Фікенчера), яка змінюється для суспензійного ПВХ від 47 до 76 залежно від марки. Константа Кф може бути одержана за такою формулою:  $K_{\phi} = 1000k$   
Значення k знаходять за формулою:

$$\frac{\lg \eta_{\text{від}}}{c} = \frac{75k^2}{1+1,5kc} + k,$$

де  $\eta_{\text{від}}$  - відносна в'язкість розчину ПВХ за 25°C; c – концентрація розчину (0,5 чи 1г полімеру в 100 мл циклогексанону чи дихлоретану).

Наприклад, ПВХ-С47 – низьков'язкий полімер (в'язкість розчину в дихлоретані (1г на 100 мл) 1,28-1,45 мПа·с), а ПВХ-С74 – високов'язкий полімер (в'язкість розчину в дихлоретані (1г на 100 мл) 2,15-2,2 мПа·с). Звичайно високомолекулярний ПВХ одержують за 42-45 °С, а низькомолекулярний – за 85- 88 °С.[17]

### 9.3.3. Технологія виробництва ПВХ в емульсії

Полімеризація ВХ в емульсії (як і в суспензії), проходить у водному середовищі, але в присутності йоногенних поверхнево-активних речовин (емульгаторів) та ініціаторів, розчинних у воді. Емульгаторами та ініціаторами виступають ті ж речовини, які використовуються під час емульсійної полімеризації стиролу.

Швидкість процесу і властивості ПВХ залежать від природи та концентрації ініціатора та емульгатора, рН середовища, відношення мономерів; водної фази, температури та інших факторів. Звичайно цим методом

одержують ПВХ з розміром частинок від 0,1 до 3 мкм. Виходячи з призначення полімеру (для паст, латексів, пластмас), вибирають відповідну процедуру та режим полімеризації. Велике значення під час емульсійної полімеризації має рН водної фази. Регуляторами рН служать фосфати чи карбонати натрію. Звичайно рН середовища підтримується в межах 8-8,5.

Емульсійний ПВХ містить повністю чи частково емульгатор та буферні добавки, які не промиваються, і тому відрізняється від суспензійного полімеру пониженими прозорістю, діелектричним показником, термостабільністю та ін. Але через високу швидкість полімеризації та значну дисперсність порошку цей спосіб широко використовується.

Емульсійний ПВХ одержують полімеризацією ВХ за періодичною та безперервною схемами. Технологічний процес виробництва безперервним способом складається з таких стадій: полімеризація ВХ, дегазація, стабілізація та сушіння латексу, розсіювання порошку.

В емалевий реактор 1 об'ємом 15-30 м<sup>3</sup> безперервно поступає під тиском 1,0-1,1 МПа рідкий ВХ та водна фаза – розчин у дейонізованій воді емульгатора, регулятора рН та ініціатора. У верхній секції реактора за допомогою коротколопастної мішалки (1-1,4 об/с) утворюється емульсія мономеру у воді та виконується через сорочку підігріву емульсії до 40°C. Внаслідок низхідного руху емульсії реактора за температури 40-60°C відбувається полімеризація ВХ на 90-92%. Час полімеризації 15-20 год, яка проводиться в одному або двох реакторах, які з'єднані послідовно. [16]

Латекс, який містить близько 42% ПВХ, направляють у дегазатор 2, а потім у збірник 3. У дегазаторі під вакуумом (кінцевий тиск 19 – 21 кПа) збирають розчинений ВХ, що не прореагував (після ректифікації його повертають у виробництво). Із збірника латекс поступає в апарати 4 і 5 для стабілізації ПВХ 5%-ним водним розчином соди, а потім у розпилюючу сушарку 6, в якій процес відбувається під дією гарячим повітрям (160°C), що подається у верхню частину сушарки 6.

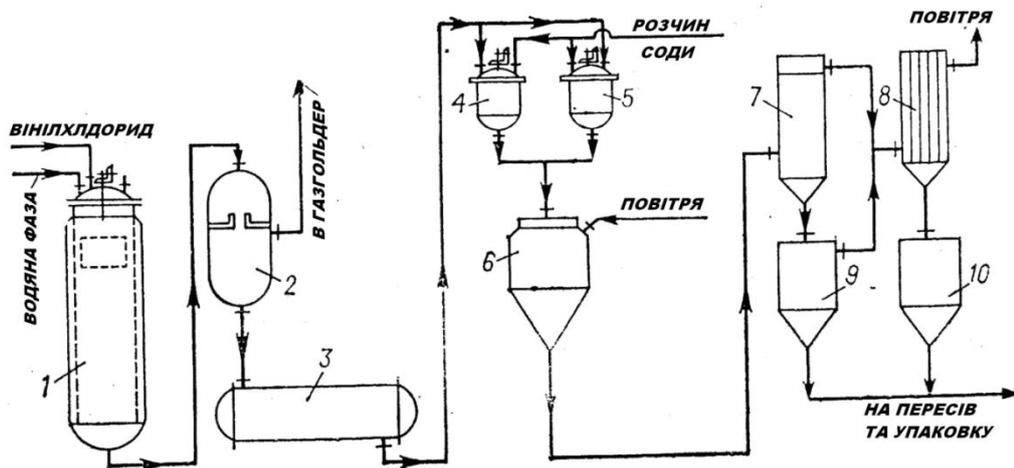


Рис.9.3. Схема виробництва ПВХ в емульсії: 1 – реактор-автоклав; 2 – дегазатор; 3 – збірник латексу; 4, 5 – апарати для стабілізації; 6 – сушарка; 7 – циклон; 8 – рукавний фільтр; 9,10 – бункери.

Повітря зі зваженим порошком ПВХ (70 °С) направляється в циклон 7, де осідає основна його частина. Все, що залишилося, уловлюється рукавним фільтром 8. Порошок ПВХ із бункерів 9 та 10 потрапляє на розсіювання та упакування.

Під час виділення порошку з латексу не сушінням, а методом коагуляції нестабілізований латекс перекачують в осаджувач і за допомогою електроліту (водного розчину сульфату амонію) під час перемішування руйнують. Внаслідок чого випадають в осад частинки полімеру. Після фільтрування та промивання на центрифугі водою, порошок сушать. Потім його подрібнюють, просівають та упаковують.

Емульсійний ПВХ випускається у вигляді порошку білого кольору, вміст вологи в якому не повинен перевищувати 0,4%. Константа Фікенчера змінюється в межах 54 – 74. Наприклад, ПВХ-Е54 – малов'язкий полімер, ПВХ-Е74 – високов'язкий полімер.

#### 9.3.4. Технологія виробництва жорсткого полівінілхлориду

Твердий і жорсткий конструкційний матеріал на основі непластифікованого ПВХ носить назву вініпласт. Його випускають у вигляді листів, труб, плівок, зварювальних прутиків та ін. Вініпласт отримують термічною пластифікацією суміші ПВХ зі стабілізаторами та змащувачами

речовинами, (з добавкою барвника чи пігменту і без нього) шляхом вальцювання та екструзії.

Виробництво листів та плівок методом екструзії складається з таких стадій: змішування компонентів, одержання плівки екструзією, каландрування плівки, пресування листів.

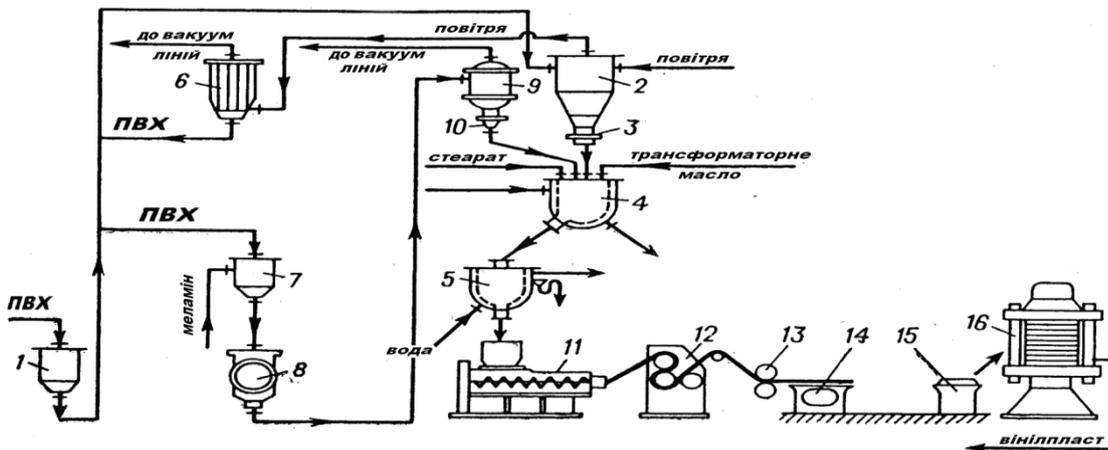


Рис. 9.4. Схема виробництва листового вініласту: 1 – сховище; 2, 7 – бункери-циклони; 3, 10 – живильники; 4 – змішувач обігрівуючий; 5 – змішувач охолоджуючий; 6 – рукавний фільтр; 8 – кульовий млин; 9 – вакуум-приймач; 11 – екструдер; 12 – каландр; 13 – тягучі валки; 14 – ріжучий станок; 15 – укладальник; 16 – багатопверховий прес.

ПВХ зі сховища 1 через бункер-циклон 2 і барабанний живильник 3 пневмотранспортом направляється у двокорпусний вихровий змішувач, який складається зі змішувача з обігрівом 4 та змішувача з охолодженням 5. ПВХ, який винесений повітрям із бункера-циклону 2, відділяється в рукавному фільтрі 6 та поступає в загальний трубопровід ПВХ. Стабілізатор (меламін) транспортером подається через бункер-циклон 7 у кульовий млин 8, де подрібнюється та змішується з невеликою кількістю ПВХ. Одержана стабілізуюча суміш-концентрат з млина 8 подається у вакуум-приймач 9, а потім тарільчаним живильником 10 в змішувач 4, в який вводяться стеарати та трансформаторне масло, що служить для пластифікації композиції під час переробки. Нижче наведені норми завантаження компонентів в змішувач:

ПВХ.....	100
Стабілізатори .....	2 – 5
Змазуючі речовини .....	5 – 4

Після перемішування композиція подається в змішувач 5, звідти безперервно потрапляє в бункер віброживильника двохшнекового екструдера 11 з щілистою головкою. В екструдері маса нагрівається до 175 – 180°C, перемішується та пластифікується. З головки екструдера полімер видавлюється у вигляді безкінечної стрічки-полотна, яка потрапляє на верхній валик каландра 12, нагрітий до 155-160°C, проходить середній валок і виходить у щілину між середнім та нижнім (температура 165-179°C) валками. З каландра стрічка направляється тягнучими валиками 13 у станок 14, де відбувається обрізання кромки (дископодібними ножами) та нарізування стрічки на листи (гільйотинними ножицями). Далі лист поступає на транспортер укладальника 15. Таким чином отримують листи вініпласту (плівковий вініпласт), товщина яких 0,5-5 мм. Для одержання більш товстих листів 5-20 мм (листового вініпласту) тонкі листи плівкового вініпласту набирають у пакети та пресують на багатоповерхових гідравлічних пресах 16 за 170-175°C та тиску до 1,5-10 МПа залежно від в'язкості ПВХ і товщини листів.

Труби діаметром 6-400 мм, стержні, прутки для зварювання вініпласту та інші профілі отримують за аналогічною схемою із застосуванням відповідної формуючої головки в екструдері. Деякі дрібні вироби з вініпласту виготовляють методом пресування таблетованої маси. [16]

### **9.3.5. Технологія виробництва м'якого полівінілхлориду**

М'який ПВХ (плівки з якого називають пластикатом) виготовляють на основі порошкоподібного ПВХ і пластифікаторів. Залежно від призначення композиції містять різну кількість пластифікаторів, стабілізаторів, наповнювачів, барвників (див. табл. 9.3). У промисловості пластикат випускається у вигляді плівки а також стрічок, трубок чи шлангів (кабельний пластикат), котрий відповідно поділяється на морозо- та вогнетривкий.

Плівковий пластикат отримують вальцюванням з послідовним каландруванням (застарілий спосіб) та екструзією (новий спосіб). Технологічний процес виробництва плівкового пластикату методом екструзії

складається з таких стадій: змішування компонентів, екструзія маси, каландрування, намотування та упакування плівки.

Таблиця 9.3.

## Типові рецептури для полівінілхлоридних пластикатів

Назва	Загального призначення	Кабельний	Прозорий	Морозостійкий	Вогнестій кий
ПВХ	100	100	100	100	100
Пластифікатори:	-	-	-	-	-
Диоктилфталат	56	50	24	36	33
Дибутилсебацінат	-	-	-	18	-
Дибутилфталат	-	-	24	-	-
Трикрезилфосфат	-	-	-	-	22
Парафін, хлорпарафін	-	1	-	-	-
Стеарат свинцю	-	-	-	4	4
Стеарат кальцію	1	-	-	-	-
Стеарат кадмію	-	-	1	-	-
Основний карбонат свинцю	8	8	-	-	-
Крейда	1	-	-	-	-
Дибутилдилаурат олова	-	-	1	-	-
Триоксид сурми	-	-	-	-	4

ПВХ зі схову 1 пневмотранспортом подають у бункер-циклон 2, а звідти на вібросито 3 та у двошнековий екструдер 4.

Стеарат кальцію з бункера пневмотранспортом направляють у бункер-циклон 5, розміщений над завантажувальним бункером екструдера 4. Сюди ж з масового мірника 6 самовільно поступає пластифікатор.

При цьому використовуються емульсійні та суспензійні марки ПВХ. В якості пластифікаторів застосовують: ДОФ, ДБФ, ДОС, ТКФ. Як змазки-лубриканти — парафін або хлорпарафін, як термостабілізатори – стеарати

кальцію, кадмію, свинцю, як наповнювачі – крейда як фотостабілізатори та антипірени ДБЛ олова та триоксид сурми (див. таб. 9.3).

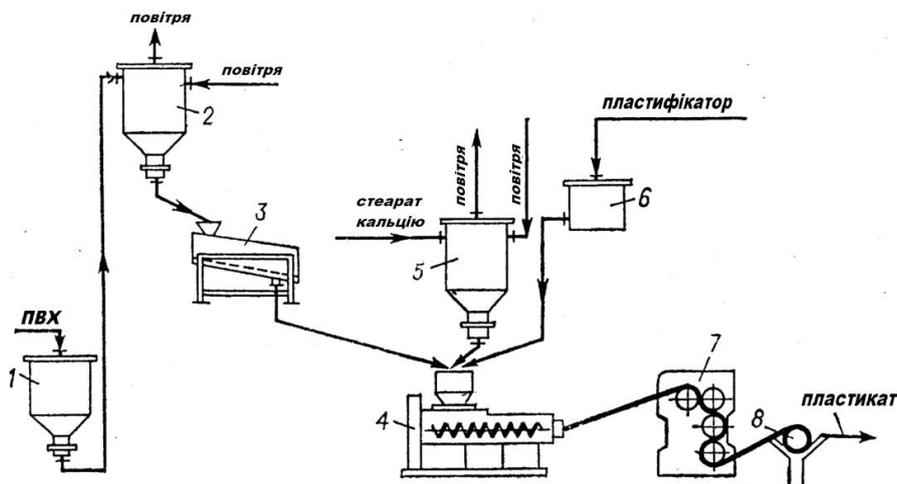


Рис.9.5. Схема виробництва плівкового пластикату: 1 – сховище ПВХ; 2, 5 – бункери-циклони; 3 – вібросито; 4 – екструдер; 6 – ваговий мірник; 7 – каландр; 8 – перемотувальний станок.

Змішування компонентів, пластифікація та гомогенізація маси відбуваються в екструдері 4 за 145-155 °С. Звідти суміш через щілисту головку видавлюють у вигляді безкінечної плівки та транспортером безперервно подають у щілину між валками чотиривалкового каландра 7. Температуру кожного валка каландра регулюють подачею пари в межах 140-170°С. У процесі каландрування відбувається орієнтація макромолекул у напрямку руху валків та кінцеве калібрування плівки. Після перемотування на станку 8 рулони плівки товщиною 0,12-2,0 мм транспортером подають на упаковання.

### 9.3.6. Технологія виробництва пінополівінілхлориду

Існують три способи одержання пінополівінілхлориду: з компонентів у порошку; з пластизолей; каландруванням.

Найбільш поширеним є перший метод. Спочатку одержують суміш компонентів у змішувачі за температури 45-70°С, після чого за температури 100°С вводять пластифікатор (у випадку одержання еластичних пінопластів) та охолоджують її до 30 °С. Вихідною сировиною служать емульсійний ПВХ,

газоутворювачі, метилметакрилат (ММА) та ініціатор для полімеризації метилметакрилату.

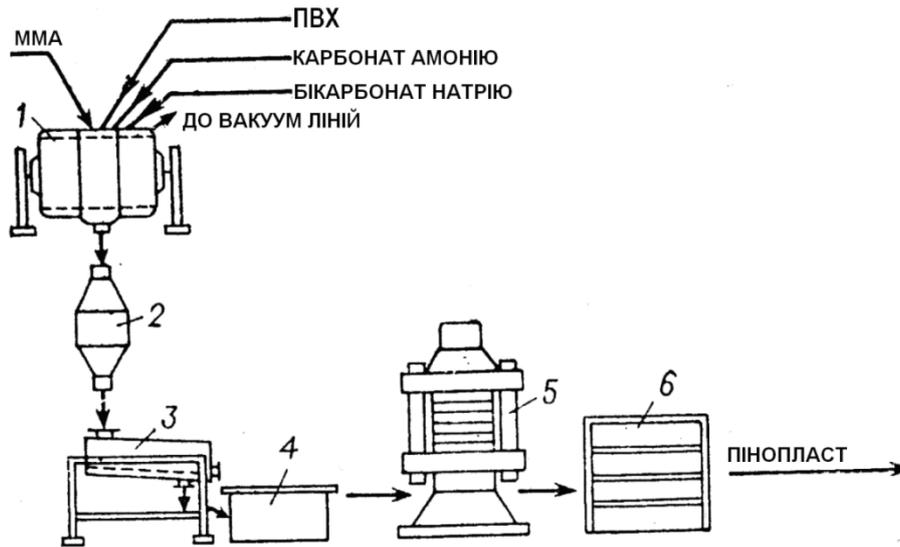


Рис.9.6. Схема виробництва жорсткого пінополівінілхлориду: 1 – кульовий млин; 2 – циклон; 3 – вібрсито; 4 – проміжна ємність; 5 – прес; 6 – камера спінування.

Технологічний процес одержання жорсткого пінопласту пресованим методом складається з наступних стадій: приготування пресувальних композицій, пресування, спінування заготовки, обрізання та упакування.

У шаровий млин 1 загрузають ПВХ, бікарбонат натрію, карбонат амонію, розчин динітрилу азобісізомаєляної кислоти (порофор ЧХЗ-57) в ММА та перемішують за температури 45 °С протягом 18-20 год.

ПВХ емульсійний.....	100
ММА.....	25 – 28
Порофор (ініціатор).....	0,8 - 1
Карбонат амонію.....	10 – 16
Бікарбонат натрію.....	8

У процесі змішування в рукав млина подають воду для охолодження суміші до заданої температури.

Композицію викладають у циклон 2, а потім на вібрсито 3. Для одержання монолітних заготовок просіяну композицію з ємності 4 пресують у

металічних прес-формах, установлених на плитах гідравлічного пресу 5, за температури 160 – 170°C та тиску 18 – 30 МПа. Продовження витримки – приблизно 1хв на 1мм товщини плити. Під час пресування спочатку відбувається плавлення полімеру та розклад газоутворювача. Оскільки при цьому тиск утворених газів трохи нижчий від тиску пресування, то під час охолодження прес-форм до 15-20 °С газ залишаються у твердому полімері. Видалені з прес-форми заготовки подають у камери спінювання 6 для одержання плит пінопласту. Спінювання проводиться в атмосфері насиченої пари чи гарячого повітря за температури 98-100°C протягом 1-2 год. Коефіцієнт спінювання 2,6. Після досягнення заданих розмірів плити пінопласту охолоджують, а потім обрізають по краях.

Масу, що складається з емульсійного ПВХ, пластифікаторів (дибутилфталату та метакрилової кислоти, що може полімеризуватися під час нагрівання) та ініціатора, безпресовим методом насичують під тиском оксидом карбону (II) та виливають у конвеєр. Нагріванням до 160-175°C (за допомогою струмів високої частоти та конвекційного тепла) масу спінують, охолоджують та нарізають блоки. Плитковий пінопласт випускають у вигляді плит розміром не менше 500×500×35 мм. Вони бувають від білого до жовтого кольору. Пінополівінілхлорид не горить, має невелику теплопровідність, незмінну у вологій атмосфері, низьку уявну густину, добрі звукоізоляційні властивості. Плити можна експлуатувати за температур від –70 до 70 °С. Вони стійкі до дії води, масел, кислот, лугів, а також плісняви. Основні властивості плиткових пінопластів наведені нижче:

Уявна густина, кг/м <sup>3</sup> .....	50 – 360
Руйнуюча напруга під час стиснення перпендикулярно до поверхні плити, МПа.....	0,4 – 1,5
Поглинання води, кг/м <sup>2</sup> .....	0,2 – 0,3
Коефіцієнт теплопровідності, Вт/(м·°С).....	0,024 – 0,048

Пінополівінілхлорид використовують у якості тепло- та звукоізоляційного матеріалу в будівельній техніці, судно-, авіа-, машино- та

вагонобудуванні. Він застосовується також як легкий заповнювач армованих конструкцій для виготовлення плавучих засобів і амортизаційних пристроїв, а також у взуттєвій промисловості.

### 9.3.7. 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, епоксісполуки 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  $\beta$ -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].

### 9.3.8. Властивості та застосування м'якого 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-себацинат,

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 (шпрединг-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 пасти. Тканину подають на шпредінг-машину, де вона розгладжується, і на неї наноситься шар пасти товщиною 0,35-0,60 мм. Після цього тканина поступає в термокамеру шпредінг-машини, яка має три зони обігріву:

Зона .....1.....2.....3

Температура,°С.....190 – 205.....207 – 210.....220 – 250

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 пасти 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.

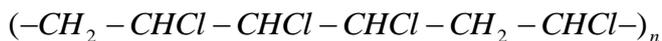
Вальцево-каландрований спосіб дозволив підняти виробництво до 18 м/хв стрічки лінолеуму з одного каландра, але він енергоємний внаслідок використання складного та дорогого обладнання (роторні змішувачі, чотирьохвалкові каландри та ін.). Для виготовлення багатошарового та тепло-звукоізоляційного лінолеуму 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]

### **9.3.9. Властивості та застосування хлорованого ПВХ**

Хлорований ПВХ – перхлорвініл, який є більш теплостійким полімером, ніж ПВХ, одержують хлоруванням полімеру газоподібним хлором у хлорованих вуглеводах за температури 100-115°C. Виділяють хлорований ПВХ змішуванням теплого розчину з водою за температури 90°C. Перхлорвініл містить 60-68 % хлору (ПВХ – 56,8 %); за зовнішнім виглядом – це дрібний порошок білого чи блідо-жовтого кольору, добре розчинний у кетонах,

складних ефірах, хлорованих і ароматичних вуглеводнях. Його будова може бути представлена формулою:



Перхлорвініл володіє високою хімічною стійкістю до хромової суміші, фосфорної кислоти, розчинів гіпохлориту та перманганату калію, аміаку, їдких лугів до 50 °С, сірчаної та соляної кислот до 50 °С та інших агресивних середовищ. Термостійкість перхлорвінілу невисока. Уже за температури 100 – 105°С він розм'якшується, тому експлуатаційною межею вважають температуру 85°С. Руйнуюча напруга під час розтягу досягає 65-75 МПа, а відносне видовження 4-5%.

Перхлорвініл застосовується для виготовлення:

- лаків та емалей для антикорозійного захисту машин, апаратів, металічних конструкцій, морських і річкових суден, сільськогосподарських машин, вагонів;
- труб для транспортування рідких відходів підприємств, для систем водоочистки та каналізації;
- волокна “хлорин”, яке застосовують для одержання фільтрованих тканин, транспортерних стрічок, спецодягу, лікувальної білизни;
- в електрохімічній промисловості та ін.

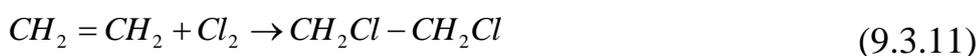
### **9.3.10. Технологія виробництва, властивості та застосування полівніліденхлориду**

ПВДХ  $(-CH_2 - CCl_2 -)_n$  одержують радикальною полімеризацією ВДХ. Вперше ВДХ був синтезований 1836 року, а його полімер лише 1930. За даними рентгенографічного дослідження, ПВДХ побудований за типом «голова до хвоста», має температуру силювання -18°С, не розчиняється у звичайних органічних розчинниках. Використовується для отримання волокна. Більш широке застосування одержали співполімери ВДХ з ВХ, акрилонітрилом, вінілацетатом, бутилакрилатом та іншими полімерами, а також потрійні співполімери ВДХ, бутадієну і третього мономеру (вінілацетату, ізобутилену, ММА, стиролу та ін.)

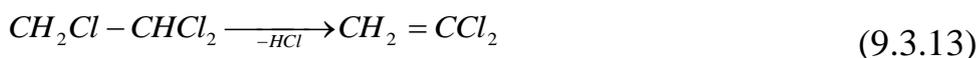
ПВДХ одержують з ВДХ, який являє собою рідину зі слабким запахом, густиною  $1,21 \text{ г/см}^3$ , з температурою кипіння ВДХ  $31,7^\circ\text{C}$  і температурою плавлення  $-122,5^\circ\text{C}$ .

ВДХ за рахунок наявності подвійного зв'язку і двох електронегативних атомів Хлору біля атомів Карбону проявляє високу реакційну здатність. Він легко вступає в реакцію приєднання та полімеризації, особливо під дією світла (фотополімеризація). Однак під час нагрівання полімеризується повільніше. Кисень повітря ініціює реакцію полімеризації ВДХ і викликає утворення деякої кількості пероксидних сполук, які в сухому стані розкладаються з вибухом.

Вихідною сировиною для одержання ВДХ є 1,1,2-трихлоретан, який у свою чергу одержують з етилену через дихлоретан:



Реакцію хлорування дихлоретану хлором можна проводити в рідкій і газовій фазі із застосуванням ініціаторів (пероксидних сполук) або освітлюючи реакційний простір ртутною лампою. Для зменшення утворення поліхлоридів—тетрахлоретану і вищих хлоридів, процес проводять з 35-50%-ним надлишком дихлоретану. Продукти реакції, які містять трихлоретан, дихлоретан та інші речовини, відмивають від хлороводню, потім піддають розділенню і очищенню. Отриманий 1,1,2-трихлоретан дегідрохлорують за схемою



Дегідрохлорування можна проводити як у рідкій, так і в газовій фазі. Рідкофазне дегідрохлорування 1,1,2-трихлоретану проводять за  $30-125^\circ\text{C}$  у 30%-ому водному розчині їдкого натрію з додаванням гліколіз або в присутності вапняного молока. Вихід складає близько 90% від теоретичного.

ВДХ можна одержати безперервним термічним дегідрохлоруванням трихлоретану за  $350-450^\circ\text{C}$  у присутності хлоридів Барію, Купруму або Кальцію, нанесених на активоване вугілля, пемзу чи силікагель.

Цей спосіб є більш прогресивним і має ряд переваг у порівнянні з лужним дегідрохлоруванням трихлоретану, в якому витрачається більша кількість луку (вапняного молока). Чистота одержуваного ВДХ має бути не менше 99,9%.

Мономер зберігають у ємкостях, виготовлених з емальованого або обробленого свинцем заліза, в атмосфері інертного газу за температур нижче 0°C у присутності три метиламіну або гідрохінону, а транспортують у сталевих бочках об'ємом 0,1-0,25 м<sup>3</sup> (100-250 л) або в спеціальних цистернах.

У промисловості полімеризацію та співполімеризацію ВДХ проводять у присутності пероксидних ініціаторів—пероксид бензоїлу, пероксид водню та ін.

Реакція полімеризації ВДХ протікає за вільно радикальним механізмом:



У залежності від температури ПВДХ можна одержати в кристалічному і аморфному стані. Під час швидкого охолодження розплавлений кристалічний полімер переходить у аморфний стан, стає м'яким і легко піддається переробці. Однак аморфний полімер нестійкий, на холоді протікає його повільна кристалізація, яка значно швидше проходить за нагрівання. Кристалічний ПВДХ плавиться за 185-200°C, теплостійкість за Мартенсом – 75-90 °С, у аморфному стані ПВДХ має температуру склування -19 °С.

Полімеризацію ВДХ проводять у емульсії, суспензії, розчині та в масі. Найбільшого розповсюдження набули емульсійний і суспензійний способи.

Технологічний процес полімеризації і співполімеризації ВДХ здійснюють аналогічно полімеризації ВХ.

Процес емульсійної полімеризації проводять у присутності водорозчинних ініціаторів—Калій персульфату або пероксиду водню і емульгатора—Калій лаурату за температури 30-60°C в автоклаві під тиском, так як мономер має низьку температуру кипіння. Автоклав обладнаний мішалкою, системою підігріву і охолодження. Виділення та обробку полімеру проводять так, як полівінілхлориду.

Суспензійну полімеризацію та співполімеризацію ВДХ проводять за 25-60 °С у присутності ініціаторів, що розчиняються в мономері (пероксид бензоїну та лаурату), та захищених колоїдів.

Співполімеризація ВДХ з іншими мономерами часто проводять у розчині. Низькомолекулярні співполімери розчиняються в дихлоретані, хлорбензолі і етилацетаті, мають хороші адгезійні властивості і використовуються для виготовлення хімічно стійких лаків.

Під час полімеризації ВДХ у масі нерозчинний в мономері полімер випадає у вигляді осаду, який потім перетворюється у тверду пористу масу ПВДХ. Полімеризація в блоці в присутності бензоїл пероксиду протікає зі зростаючою швидкістю до перетворення 30% мономеру в полімер (гель-ефект).

Полімеризація ВДХ проводять також у присутності іонних каталізаторів: Натрій гіпохлориту, солей Купруму та аміаку срібла. В якості стабілізаторів використовуються Станум і Кадмій органічні сполуки, хлорпохідні фенілбензоату, похідні оксібензофенону та ін.

ПВДХ має густину 1,875 г/см<sup>3</sup>, температуру розм'якшення 185-200°C і температуру розкладу 210-220°C під час нагрівання до 150°C і вище починається відщеплення хлороводню, яке значно підсилюється за 200 °С. Відщеплення хлороводню за відносно низької температури, а також близькість температур розм'якшення і розпаду погіршують переробку ПВДХ. Розм'якшений ПВДХ під час охолодження і розтягу переходить в орієнтований кристалічний стан.

ПВДХ нерозчинний у звичайних органічних розчинниках за виключенням диетилсульфону. Він володіє хорошою хімічною стійкістю до дії кислот і лугів.

ПВДХ не одержав широкого розповсюдження через високу температуру розм'якшення і близькість її до температури розкладу, що погіршує його переробку. Нерозчинність ПВДХ в органічних розчинниках також обмежує галузі його застосування, зокрема заважає використанню його для лакових покриттів. Співполімеризація ВДХ з іншими мономерами дозволяє усунути ці недоліки.

Найбільше технічне значення мають його співполімери з ВХ і акрилонітрилом, а також потрібні співполімери ВДХ з ВХ і акрилонітрилом.

Співполімери ВДХ з акрилонітрилом одержують із суміші мономерів, яка містить 5-15 % акрилонітрилу, у присутності Калій персульфату. Акрилонітрил сприяє підвищенню текучості і термостійкості співполімеру за підвищених температур. Співполімери володіють кращою розчинністю, сумісністю з пластифікаторами та іншими полімерами у порівнянні зі співполімерами ВХ. У якості розчинників використовують метилетилкетон, циклогексанон, ізофорон і оксид мезитилу. Розчини цих співполімерів широко використовують для виготовлення лаків і волокон. Плівки під час нанесення лаків на метали і папір володіють високою міцністю і хімічною стійкістю. Для зниження крихкості плівок у співполімер вводять 10-30 % пластифікатора.

#### **9.4. 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  $250^{\circ}\text{C}$ . Галузі застосування: машинобудування (підшипники ковзання, поршневі кільця, транспортерні 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.

#### **9.4.1. Технологія виробництва політетрафторетилену та співполімерів тетрафторетилену в суспензії та емульсії**

Полімеризацію тетрафторетилену проводять в емульсії за 70–80 °С і 40–100 атм у присутності ініціаторів. Політетрафторетилен має кристалічну будову й високу температуру плавлення – 320 °С. Оскільки сумарний дипольний момент рівний 0, ПТФЕ – чудовий діелектрик. Завдяки наявності аморфних ділянок ПТФЕ має невелику твердість, низьку температуру крихкості, гнучкість і деяку еластичність. Його температура склування низька, як і в ПЕ (біля -120 °С). Інтервал робочих температур у ПТФЕ дуже великий. Фторопласт-4 найважчий з усіх полімерів –  $d \approx 2,2\text{--}2,3 \text{ г/см}^3$ . З погляду суміщення хімічної стійкості з термостабільністю його не перевершить жоден із полімерів.

Для виробництва листів і плівок спочатку виготовляють циліндричні заготовки шляхом холодного пресування порошкоподібного полімеру з подальшим спіканням, а потім знімають плівку із заготовки на токарному верстаті. Одержані плівки й листи потім розкатують для надання їм необхідних розмірів.

Політетрафторетилен (ПТФЕ, фторопласт-4, фторлон-4), який отримують полімеризацією тетрафторетилену, є повністю фторованим поліетиленом такої будови:  $(-CF_2 - CF_2 -)_n$

Тetraфторетилен (ТФЕ)  $CF_2 = CF_2$  – безколірний газ без запаху, який одержують піролізом дифторхлорметану в срібній чи платиновій трубці за  $t^\circ = 600-800^\circ C$  за реакцією:



Чистий ТФЕ легко полімеризується під час зберігання. Тому в нього додають інгібітори (бутилмеркаптан, третинні аміни та ін.). З киснем повітря утворює оксид ТФЕ. При ініціюванні утворюється ПТФЕ. Реакція протікає з великою швидкістю та з високим виділенням теплоти (126 кДж/моль).

У техніці виробництво високомолекулярного ПТФЕ здійснюють полімеризацією ТФЕ у водній суспензії та емульсії. В розчині звичайно готують полімери з низькою молекулярною масою, які використовують в якості масел та мастил, а також низькомолекулярні рідкі речовини, наприклад фторовані спирти  $H(CF_2CF_2)_nCH_2OH$ , де  $n=1\div 6$ , що використовують для одержання гідроперфторкарбонових кислот – емульгаторів емульсійної полімеризації.

Процес виробництва ПТФЕ полімеризацією ТФЕ у воді під тиском до 10 МПа у присутності ініціатора, але без застосування емульгатора, носить назву суспензійного. Він складається з таких стадій: завантаження компонентів в автоклав, полімеризація ТФЕ, виділення, промивання та сушіння полімеру.

В автоклав 1, попередньо продутий азотом, який не містить кисню, завантажують деіонізовану воду, ініціатор (персульфат калію) та регулятор рН середовища (буру). Потім після охолодження та вакуумування в автоклав вводять ТФЕ і під час перемішування піднімають температуру до  $70-80^\circ C$ . Реакція протікає під тиском 4-10 МПа. Зазвичай за 1 годину за  $80^\circ C$  утворюється 85-90 % ПТФЕ. Після закінчення процесу автоклав охолоджують, ТФЕ, той, що не вступив у реакцію, витісняють азотом, суспензію полімеру у воді подають у центрифугу 2 та відділяють рідку фазу.

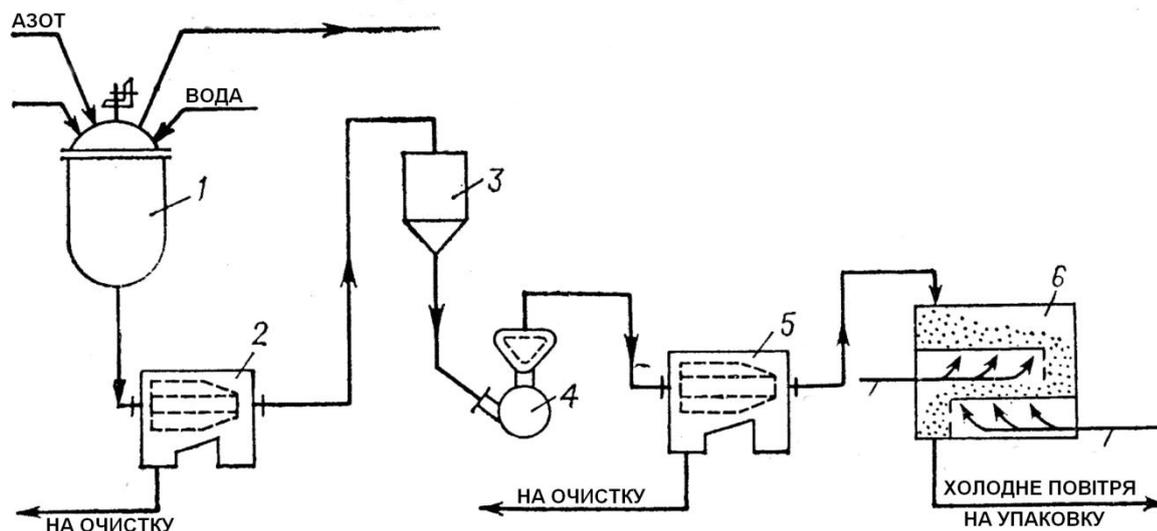


Рис.9.7. Схема виробництва політетрафторетилену в суспензії: 1 – автоклав; 2, 5 – центрифуги; 3 – бункер порошку; 4 – дробарка; 6 – сушарка.

ПТФЕ збирають у бункер 3, подрібнюють у дробарці 4, багатократно промивають гарячою водою та після центрифугування в центрифугі 5 сушать у сушарці 6 за 150 °С. ПТФЕ – це білий, прозорий, волокнистий порошок.

Нижче наведені типові рецепти суспензійної та емульсійної полімеризації тетрафторетилену 1 та суспензійної 2 полімеризації трифторхлоретилену 3, ч. (мас.):

Склад рецептів полімер.....	1	2	3
Тetraфторетилен.....	100	100	-
Трифторхлоретилен.....	-	-	100
Вода.....	00 – 1000	300 – 1000	100 – 200
Ініціатор.....	0,15 – 1,0	,15 – 1,0	0,01 – 0,5
Регулятор рН середовища.....	0,6 – 1,5	0,6 – 1,5	0,3 – 1,5
Емульгатор.....	-	0,5 – 2,0	-
Фосфат заліза.....	-	-	0,01 – 0,5
Бісульфат натрію.....	-	-	0,01 – 0,5

Введення в нову суспензію ПТФЕ поверхнево-активних речовин у кількості 9-12% призводить до покращення більш концентрованих суспензій, які містять 50-60% полімеру.

За емульсійного способу одержання ПТФЕ, полімеризацію ТФЕ проводять у воді в присутності емульгатора (амонієвої чи калієвої солі перфторкарбонної або моногідроперфторкарбонної кислоти) та ініціатора за 55 – 70°C та тиску до 7 МПа протягом 25 годин. У результаті реакції утворюється латекс полімеру у воді, що містить частинки діаметром 0,1-1,0 мкм. Концентрування латексу та виділення полімеру після розкладу емульсії дозволяє одержати тонко дисперсний порошок.

Співполімери ТФЕ з ВДФ, ГДП, ТФХЕ та етиленом одержують за аналогічними схемами.

ПТФЕ – білий порошок, непрозорий термопластичний полімер, який випускається у вигляді як тонкого чи волокнистого порошку, так і у вигляді водної суспензії, яка містить 50-65% тонкодисперсного порошку. Цей полімер володіє унікальним комплексом фізичних та хімічних властивостей. Він не розчиняється ні в одному з відомих розчинників і є хімічно найстійкішим з усіх відомих металів (золото, платина, скло, фарфор, емаль, спеціальні сталі та сплави). Він стійкий проти дії усіх мінеральних і органічних кислот, лугів, окислювачів, газів та інших агресивних середовищ. Руйнування ПТФЕ спостерігається лише під час дії розплавлених лужних металів (та розчинів їх у аміаку), фтору та трифтористого хлору за підвищених температур. Вода не пом'якшує фторопласт-4 та не має ніякої дії на нього навіть за довготривалого випробування.

ПТФЕ – кристалічний полімер, який містить 45-85% кристалічної фази та плавиться за 327°C. Ступінь кристалічності впливає на фізико-механічні властивості полімеру. Та все ж полімер є термостійким і теплостійким, який зберігає свої робочі властивості в межах від -273 до 250°C. За температури 327°C зникає кристалічна фаза і ПТФЕ перетворюється в аморфний прозорий матеріал з високою в'язкістю розплаву, що потребує спеціальних методів

переробки цього полімеру у виробі. За 450°C починається видима деструкція ПТФЕ, яка супроводжується виділенням ГФЕ та інших продуктів.

Фізико-механічні властивості ПТФЕ досить високі, хоча багато пластмас випереджають його за міцністю. Але з усіх пластмас лише ПТФЕ зберігає свої властивості в такому широкому інтервалі температур.

Таблиця. 9.5.

## Фізико-механічні властивості фторопластів

Властивості	ПТФЕ	ПТФХЕ	ПВФ	ПВДФ
Густина за 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	2140- 2250	2080-2160	1380 – 1400	1770– 1800
Руйнуюча напруга, МПа	14 - 15	35 – 40	50 – 60	45 – 60
Під час розтягу матеріалу, згині, стиску	11 – 14 20	60 – 80 60 - 85	80 – 90 -	80 – 100 90 - 100
Властивості	ПТФЕ	ПТФХЕ	ПВФ	ПВДФ
Відносне видов. Під час розриву, %	250 – 500	20 - 40	70 – 150	40 – 100
Ударна в'язкість, кДж/м <sup>2</sup>	170 – 190	20 - 160	100	160 – 190
Твердість за Бринел., МПа	30 – 40	100 - 130	100 – 120	130 – 150
Темп.розм'якшення за Віком, °С	110	130	-	140 – 160
Діелектр.проникн. за частоти 1010 Гц	1,9 – 2,2	2,3 – 3	5 – 5,9	8 - 9
Тангенс кута діел. втрат за частоти 1010Гц	0,0002– 0,0003	0,01–0,015	0,009 – 0,02	0,016–0,019
Електропір пов., Ом;				

Об'ємний, Ом·м	1017	1017	4·10117·	-2·1010 -
	1015	1016	1012	1012
Ел. міцність за товщ. зразка 4 мм, МВ/м	25 – 27	13 - 15	25	14 – 16

ПТФЕ володіє низьким коефіцієнтом тертя 0,05 – 0,27. Введення в полімер різних неорганічних матеріалів (коксу, графіту, скляного волокна та ін.) дозволяє підвищити його жорсткість і твердість.

ПТФЕ широко застосовується для виготовлення антифрикційних виробів (підшипники, втулки та ін.), ущільнюючих матеріалів, які використовують під час роботи в агресивних середовищах (стрічки, прокладки, сальникові набивки), електро- та радіотехнічних виробів (конденсаторна та електроізоляційна плівка, пластини, кільця, диски, локотканина та ін.), покриттів для металів і кераміки, поропластів для фільтрування агресивних рідин, волокон і тканин.

Ряд властивостей ПТФЕ (розчинність, переробка у вироби) змінюють шляхом співполімеризації з іншими мономерами: етиленом, ГФП, ВДФ. Співполімери використовують у тих же галузях техніки, що і ПТФЕ, але можуть бути перероблені у вироби методами пресування, лиття під тиском та екструзією, можуть зварюватися та склеюватися. Асортимент антифрикційних, електроізоляційних і хімічностійких виробів при цьому значно розширюється

#### **9.4.2. Технологія виробництва політрифторхлоретилену та співполімерів трифторетилену в суспензії**

Політрифторхлоретилен (ПТФХЕ, фторопласт-3, фторлон-3), який одержують полімеризацію ТФХЕ, має таку будову:  $(-CF_2 - CFCl-)_n$

Трифторхлоретилен (ТФХЕ)  $CF_2 - CFCl$  готують дехлоруванням 1,1,2-трифтор-1,2,2-трихлоретану (фреону-113) порошком цинку в спиртовому середовищі за 40 °С:



Газоподібний і рідкий ТФХЕ взаємодіє з киснем повітря за кімнатної температури та звичайному тиску за відсутності світла, утворюючи сполуки, які після гідролізу дають щавлеву кислоту, фтористий і хлористий водень та невелику кількість пероксиду. Зіткнення ТФХЕ з водою призводить до утворення продуктів гідролізу, які містять іони фтору та хлору.

ТФХЕ полімеризується в масі, органічному розчиннику, водному середовищі. У всіх випадках високомолекулярні продукти, які утворилися, випадають з розчину в осад, бо вони не розчиняються ні в рідкому мономері, ні в інших розчинниках. Найпоширеніші два останні методи, причому полімеризацією в розчиннику, як правило, одержують низькомолекулярні сполуки (масла), а високомолекулярний полімер готують полімеризацією ТФХЕ у водному середовищі (суспензійний метод). На швидкість процесу великий вплив має рН середовища, яке повинно бути в межах 2,5 – 4,0.

Технологічний процес виробництва ПТФХЕ виконується за схемою, описаною для ПТФЕ. Типова окисно-відновна полімеризація ТФХЕ протікає за 20-35°C та тиску 0,3-1,7 МПа; конверсію доводять до 80-90%. Ініціаторами є персульфати, пероксид водню, трет-бутилпербензоат та ін. Після відділення ТФХЕ, який не прореагував, реактор розвантажують, ПТФХЕ, що має вигляд білого порошку, відділяють від водного середовища, декілька разів промивають гарячою водою і сушать. Шляхом помелу порошку в органічних рідинах одержують суспензії як нестабільні (наприклад, у спирті, у суміші спирту та ксилолу), так і стабілізовані (наприклад, у суміші спирту і води), з домішками поверхнево-активних речовин.

Співполімери ТФХЕ з ВДФ, ГФП та етиленом одержують аналогічним методом. Низькомолекулярні ПТФХЕ готують полімеризацією ТФХЕ у хлороформі за 100-150 °С у присутності пероксидів. Хлороформ є не тільки середовищем, але й носієм ланцюга, який знижує молекулярну масу полімеру. 9.4.6. Властивості та застосування політрифторхлоретилену та співполімерів трифторхлоретилену

ПТФХЕ – прозорий термопластичний полімер, який випускають у вигляді порошку. Цей кристалічний полімер містить до 80-85 % кристалічної фази.

ПТФХЕ на холоді не розчиняється в органічних розчинниках, але за температури 150°C розчиняється у хлорованих та ароматичних вуглеводнях. За температури 208-210 °С ПТФХЕ плавиться та переходить у в'язкотекучий стан. Фізико-механічні властивості полімеру залежать від молекулярної маси та ступеня кристалічності і понижуються з підвищенням температури. Хімічна стійкість висока, хоча і нижча, ніж у ПТФЕ. Методами пресування, лиття під тиском та екструзією з ПТФХЕ виготовляють електро- та радіодеталі (панелі, цоколі радіолампи, муфти, перемикачі та ін.); мембрани та клапани для вимірювальних пристроїв; прокладки, втулки, сідла та тарілки клапанів для хімічного машинобудування; рукавні та плоскі плівки для друкарських схем, транспортних стрічок, термокопіювальних апаратів; ізоляції проводів, упакування реактивів, медикаментів та ін.

Співполімери ТФХЕ з етиленом, ГФП і ВДФ застосовують для роботи в агресивних середовищах, як тару для зберігання та транспортування кислот і різних рідин, антикорозійних, антиадгезійних і антифрикційних покриттів.

Низькомолекулярні полімери ТФХЕ (масла та воски) служать в якості домішок до мінеральних та синтетичних масел, а також їх використовують для змащення кранів, вентилів, насосів і компресорів.

### 9.4.3. Технологія виробництва полівінілфториду та співполімерів вінілфториду в емульсії

Полівінілфторид, який одержують полімеризацією вінілфториду в емульсії, має таку будову:  $(-CH_2 - CHF-)_n$

Вінілфторид (ВФ)  $CH_2 = CHF$  готують з ацетилену та фтористого водню за температури 150 – 160°C. Каталізатором служить оксид цинку (чи хлорид ртуті), нанесений на активоване вугілля:



ВФ – безколірний газ, легко полімеризується в емульсії під час нагрівання в присутності радикальних ініціаторів (пероксиду лаурилу,

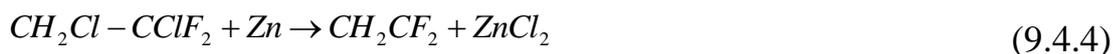
ацетилциклогексилсульфонілу, діізопропілпероксікарбонату та ін.) і емульгаторів (карбоксиметилцелюлози та ін.).

Схема процесу одержання ПВФ, а також співполімерів ВФ з ТФЕ та іншими ненасиченими сполуками аналогічна схемі одержання ПТФЕ. ПВФ випускають у вигляді білого порошку.

#### 9.4.4. Технологія виробництва полівініліденфториду та співполімерів вініліденфториду в суспензії

Полівініліденфторид (ПВДФ), який одержують полімеризацією ВДФ, має таку будову:  $(-CH_2 - CF_2 -)_n$

Вініліденфторид (ВДФ)  $CH_2 = CF_2$  готують відщепленням хлору від 1,2-дихлор-2,2-дифторетану цинком за  $145^\circ C$  у середовищі розчинника (диметилацетамід та ін.):



ВДФ – безколірний газ, який полімеризується за  $60-100^\circ C$  у водній суспензії в присутності радикальних ініціаторів.

Схема процесу одержання ПВДФ подібна до схеми одержання ПТФЕ. Емульсійний полімер володіє більш низькими властивостями, ніж суспензійний, який відрізняється вузьким молекулярно-масовими розподілом, пониженою розгалуженістю та великою чистотою.

Випускають ПВДФ у вигляді білого порошку, дисперсії в органічних розчинниках (суміші диметилфталату з діізобутилкетонем) та в розчині диметилацетаміду. Зі співполімерів найбільше поширення отримали співполімери з ТФХЕ і ГФП.

Таблиця 9.4.

Технічні властивості фторованих ненасичених вуглеводнів

Властивості	ТФЕ	ТФХЕ	ГФП	ВФ	ВДФ
Молекулярна маса	100,2	116,47	150,03	46,02	64,04
Температура плавлення, $^\circ C$	-142,5	-158,2	-156,2	-160,5	-117

Температура кипіння, °С	-76,3	-28,4	-29,4	-72,2	-84
Температура самозаймання, °С	-	600	510	-	480
ГКВ у суміші з повітрям, %(об.)	13,4– 46,7	28,5– 35,2	-	-	5,8 – 20,3
ГДК у повітрі виробн. приміщень, мг/м <sup>3</sup>	20	8	5,0	30	50

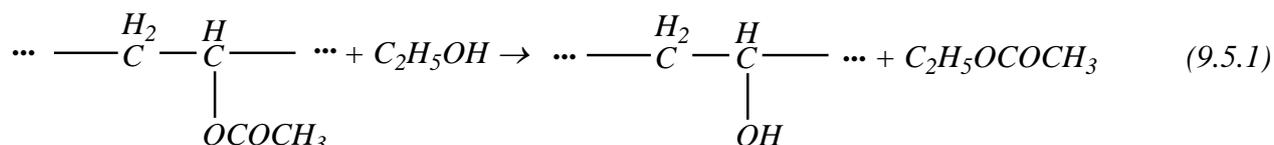
ПВФ – прозорий термопластичний кристалічний полімер, який випускається у вигляді білого порошку з температурою плавлення 190-198 °С. Цей полімер поєднує високу міцність з відмінною стійкістю до атмосферної дії і з хорошою адгезією до металів, дерева, пластмас, будівельних матеріалів. Діелектричні показники його гірші, ніж у інших фторопластів. Найчастіше ПВФ застосовують у вигляді плівкового матеріалу в хімічній промисловості та в будівництві для антикорозійної та декоративної обробки зовнішніх і внутрішніх стін приміщень, промислових будівель, суспільних установ, вагонів, гелікоптерів. Плівку готують методом екструзії та з розчину полімеру в диметилсульфоксиді, бутиролактоні чи диметилфталаті.

ПВДФ – прозорий термопластичний полімер, який випускається у вигляді тонкого чи волокнистого порошку білого кольору, а також у вигляді суспензій у суміші спирту з диметилформаліном. Порівняно з усіма іншими фторопластами він володіє найбільш високими механічними властивостями та найкращою переробкою у виробі методом лиття під тиском та екструзії. ПВДФ плавиться за температури 170-171 °С, ступінь його кристалічності досягає 60-65 %. Завдяки міцності, зносостійкості, жорсткості, стійкості до ковзання, стабільності розмірів виробів у широкому інтервалі температур, хорошій радіаційній та хімічній стійкості ПВДФ використовують для виготовлення труб і деталей трубопроводів для транспортування агресивних рідин,

облицювальних матеріалів для ємностей, насосів, вентилів, клапанів, електроізоляції проводів і захисних покриттів для електротехнічного обладнання, лакотканин.

### 9.5. 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:

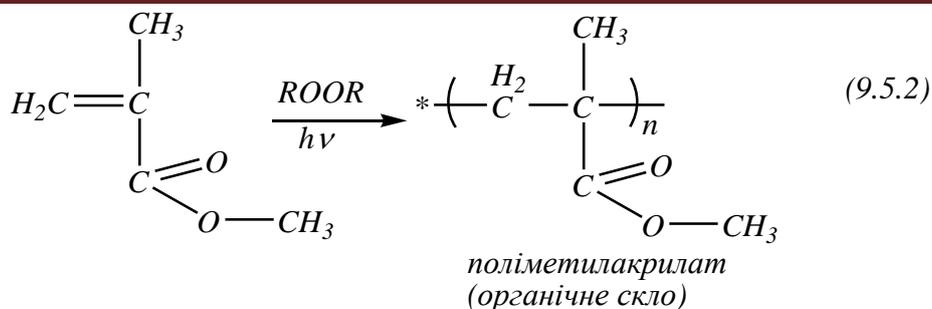


ПВА – прозорий безбарвний матеріал, що трохи набухає у воді, руйнується сильними кислотами й лугами.

Акрилати – полімери й співполімери акрилової й метакрилової кислоти та їх ефірів.

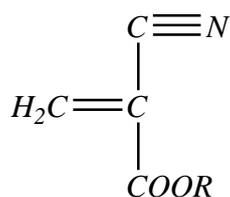
Полімеризацію проводять у присутності пероксиду бензоїлу блочним, емульсійним або суспензійним методом. Для виробництва органічного скла з метилметакрилату розчин пероксиду бензоїлу в мономері, що містить 5–15% пластифікатора для зменшення крихкості, перемішують за температури 70°C до утворення в'язкого 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 полі акрилатів 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 бутілметакрилату, 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 нітрильних каучуків СКН, що являють собою співполімери бутадієну й МАК, бутадієну й стиролу з МАК.

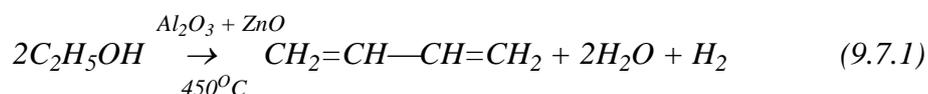
Характерною особливістю каучуків СКН є їх висока масло- й бензостійкість, опірність до стирання й теплостійкість, що поступається тільки кремнійорганічним каучукам.

### 9.6. 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.

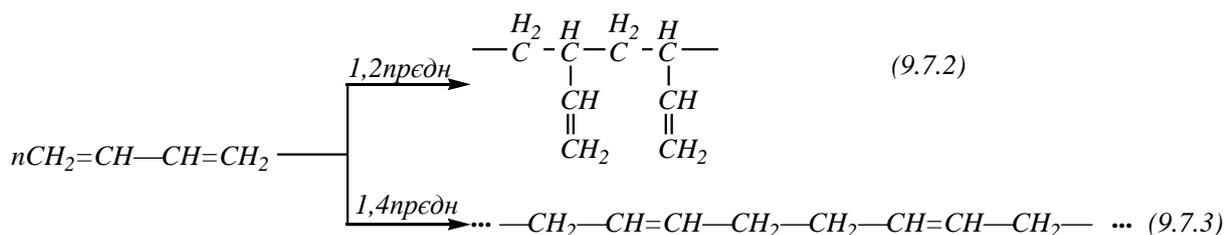
### 9.7. Полімери бутадієну і його похідних

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



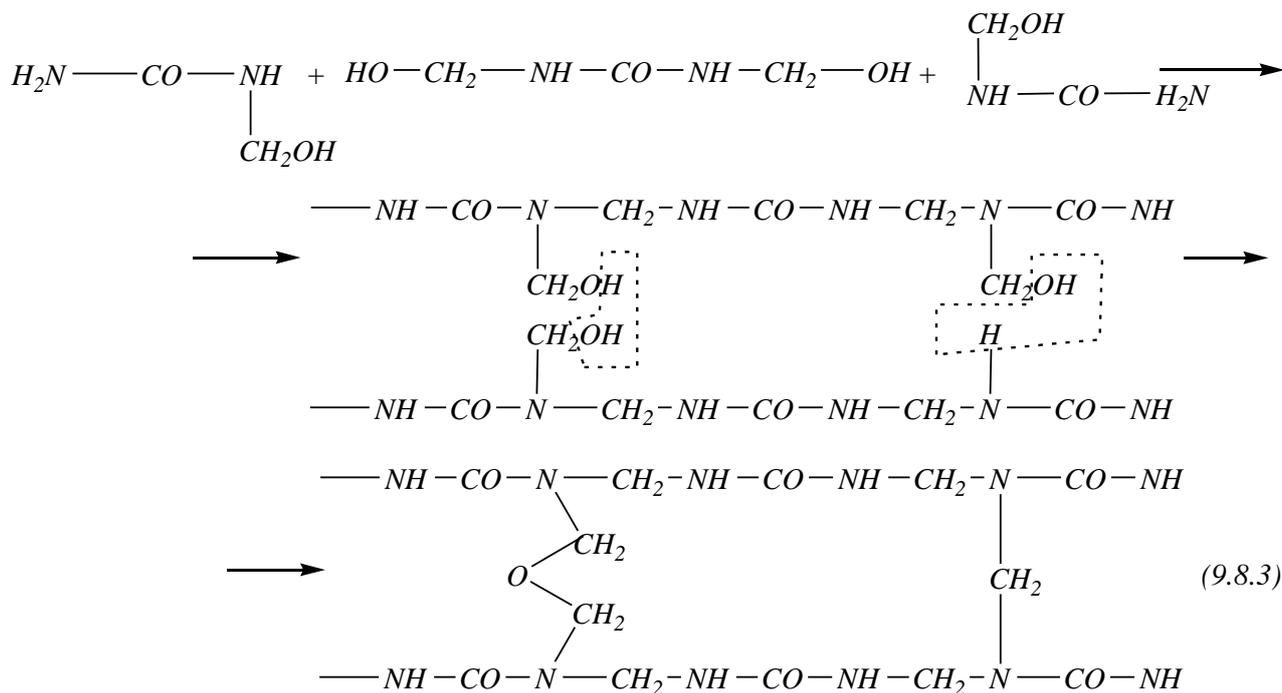
У промисловості полімери бутадієну одержують методом емульсійної полімеризації. Для ініціювання застосовують окисно-відновні системи, що дозволяють вести полімеризацію за  $-20^{\circ}C$ . Низька температура сприяє утворенню полімерів більш регулярної будови з хорошою розривною міцністю, високою еластичністю.

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





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 поетапне 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.

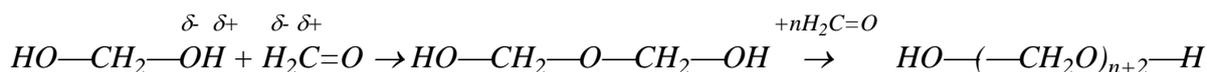
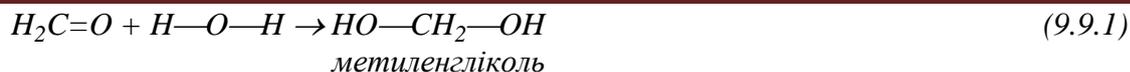
Знайдено оптимальні технологічні параметри для розробки малотоннажної технології одержання періодичним методом у дві стадії зі зміною мольного співвідношення компонентів низькотоксичної карбамідоформальдегідної смоли на основі карбаміду й висококонцентрованого форконденсату із вмістом за масою вільного 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].

### 9.9. 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

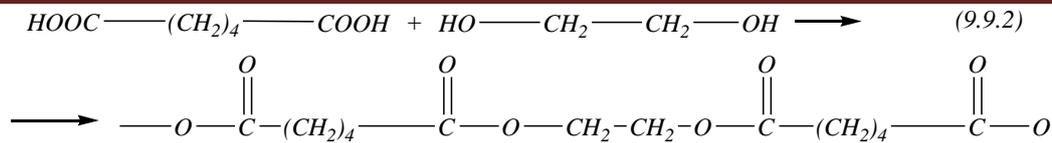
смоли володіють дуже високою стійкістю до дії розчинників і практично всіх нейтральних органічних речовин. Сильні мінеральні кислоти руйнують ацетальні смоли. Вологопоглинання ацетальних смол за кімнатної температури не перевищує 0,2%. Конструкції й деталі з них можна застосовувати за температур до 90–110 °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, котушки, вали й інші вироби оснащення текстильних машин. У США у великому масштабі організовано виробництво волокна з поліформальдегіду з технічною метою.

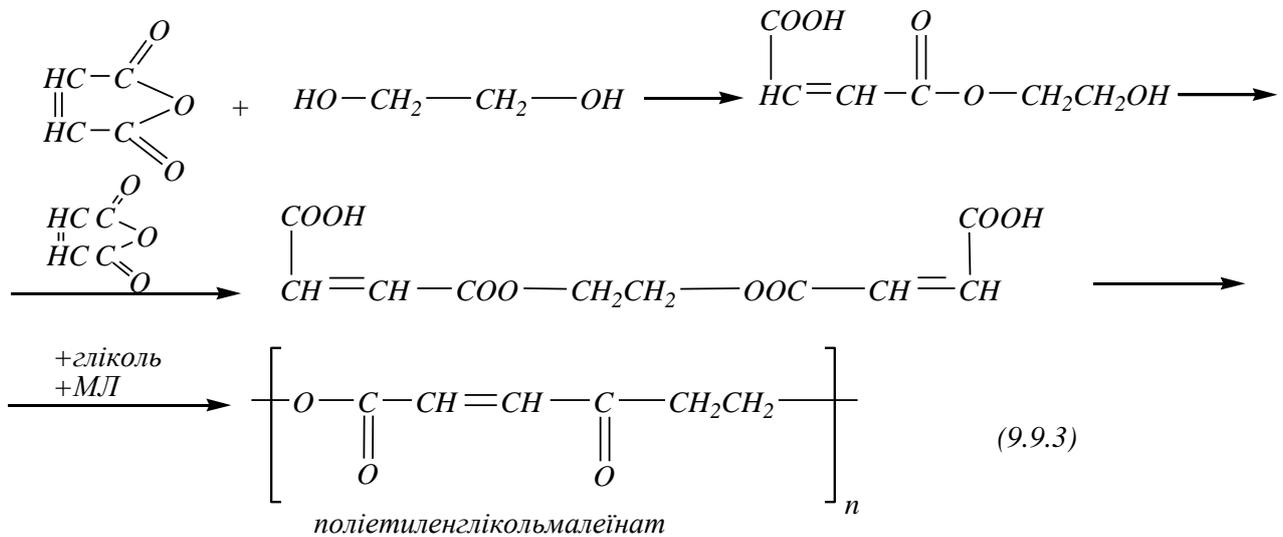
Ненасичені полієфіри застосовують, головним чином, як зв'язуючі для виготовлення різного виду армованих пластиків. Як наповнювачі при цьому використовують скляне волокно, слюдяну муку,  $\alpha$ -целюлозу, каолін, мів, діоксид кремнію, бавовняну тканину, синтетичні матеріали та ін. Листові склопластики 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.

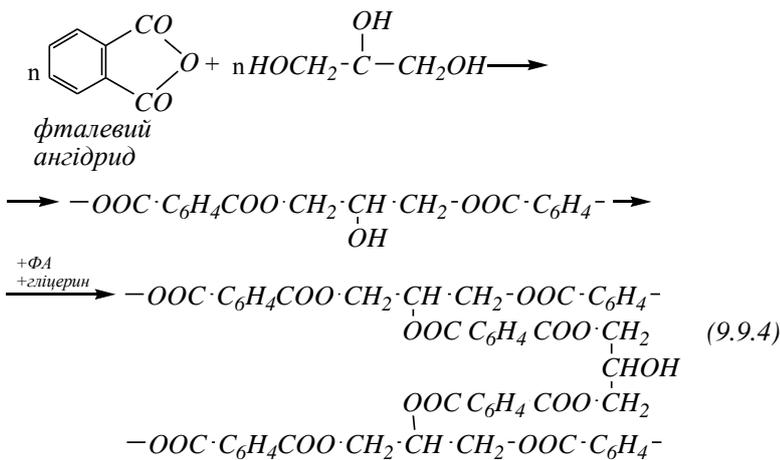
1)



2)



3) за функціональності більше 2 утворюються термореактивні полімеризаційні смоли, що твердіють на повітрі:

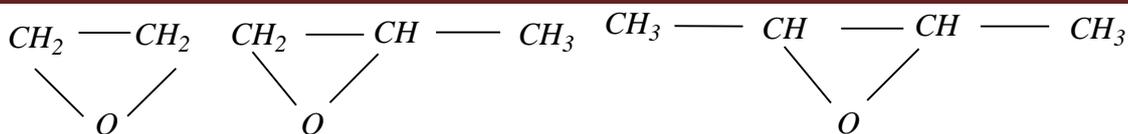


Початкове утворення лінійного ланцюга пов'язано з тим, що в гліцерині менш активні вторинні ОН-групи.

### 9.10. Епоксидні смоли

Епоксидні полімери отримують з різних сполук, що містять реакційноздатну епоксидну групу, або  $\alpha$ -окисний цикл





оксид етилену

оксид пропілену

оксид β-бутилену

(епоксиетан)

(епоксипропан)

(2,3-епоксибутан)

За рахунок високої реакційної здатності епоксидні групи легко вступають у різні реакції приєднання з речовинами, що містять рухомий атом водню (феноли, спирти, аміни, кислоти тощо). Сполуки, які містять епоксидні групи, у присутності речовин-затверджувачів, каталізаторів здатні переходити в неплавкий нерозчинний стан. Епоксидні полімери широко застосовуються як високоміцні конструкційні матеріали для ракетної й космічної техніки, авіації, суднобудування, машинобудування, а також для виготовлення лакофарбових покриттів. Епоксидні полімери є добре зв'язуючими для склопластиків. Вони характеризуються високою змочувальною здатністю, хорошою адгезією, хімічною стійкістю, малим водопоглинанням і високими електроізоляційними показниками. Великого поширення набули газонаповнені матеріали на основі епоксидних полімерів, а також епоксидно-новолачні пінопласти. Низька теплопровідність і звукопроникність, хороші діелектричні властивості й висока адгезія пінопластів дають можливість використовувати їх як ізолюючі матеріали різного призначення.

Значний інтерес викликає модифікація епоксидних олігомерів термопластами (поліацеталами, поліолефінами, полівініловим спиртом, фторопластами, каучуками). Такі модифіковані епоксидні композиції володіють комплексом цінних властивостей.

### 9.11. Ізопренові і хлоропренові каучуки

Хлоропреновий каучук – один з перших промислових синтетичних еластомерів. Він зберігає своє значення і до сьогодні. Його виробництво та споживання продовжує розвиватися відповідно до сучасних темпів розвитку. Це обумовлено специфічними властивостями гуми на його основі: вогнестійкістю, високою стійкістю до різних видів старіння, в тому числі

озонного та атмосферного, задовільною стійкістю до дії нафтових продуктів і деяких агресивних середовищ, чудовою адгезією до багатьох поверхонь, доброю сумісністю з різними еластомерами та ін. Еластичність і механічні властивості спільно з вище вказаними властивостями забезпечують високу атомну витривалість та зносостійкість гум.

Основні споживачі хлоропренових каучуків – це виробництва гумових технічних виробів (ГТВ) і електротехнічна промисловість, які споживають більше 75% усього каучуку.[18]

Асортимент вироблених хлоропренових каучуків досить широкий. Випускаються каучуки, які відрізняються один від одного стабільністю під час зберігання, здатністю до кристалізації, можливістю виготовлення гум відповідного забарвлення, в'язкістю, технологічними властивостями та ін., що пов'язано з умовами полімеризації, природою та складом регуляторів та стабілізаторів, природою та вмістом сомономерів, складом співполімерів.

Усі типи каучуків прийнято поділяти відповідно до їх призначення за способом регулювання молекулярної маси (ММ) на групи. Найбільш широко використовують поділ на 4 групи:

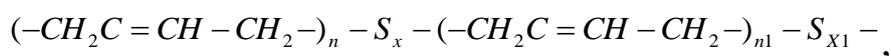
- каучуки загального призначення, модифіковані сіркою; регулювання за допомогою тіорамдисульфідів;
- каучуки загального призначення, які не містять сірки; регульовані меркаптанами;
- каучуки спеціального призначення, які використовують тільки для приготування адгезивів;
- каучуки спеціального призначення з відповідними особливими властивостями.

Основними виробниками хлоропренових каучуків є США, Німеччина, Франція, Японія, Англія. Каучуки випускають під назвами: нейрит, неопрен, байпрен, бутахлор, скайпрен. Маркування каучуків прийняте різне, але в основі його лежить вказування способу регулювання ММ, здатності до кристалізації, в'язкості та інших особливостей полімеру. За будовою та властивостями розрізняються каучуки загального призначення, регульовані сіркою чи

меркаптанами. До промислових типів хлоропренових каучуків належать також співполімери хлоропрену з іншими мономерами: дихлорбутадієном, нітрилом акрилової кислоти (НАК), діізопропілбензолом та ін.

Молекулярна структура еластомеру змінюється залежно від типу застосованого регулятора, умов полімеризації, а також від складу та співвідношення мономерів у випадку співполімеризації. Перші роботи з визначення будови хлоропренового каучуку були проведені Карозерсом та Клебанським з їхніми співробітниками. Було показано, що можуть існувати три форми поліхлоропрену:  $\alpha$ ,  $\mu$  та  $\omega$ .  $\alpha$ -Полімер – лінійний, розчинний поліхлоропрен,  $\omega$ -полімер представляє собою жорсткий, нерозчинний, сильно структурований поліхлоропрен, а  $\mu$ -форма має рідку сітку, яка не обмежує гнучкості полімерних ланцюгів. Згідно з сучасними уявленнями про будову молекули поліхлоропрену можна судити за схемою, показаною на рис. 9.8. Структура співполімерів – більш складна та менш регулярна за рахунок присутності другого мономера. За даними ІЧ-спектроскопії ланки хлоропрену в співполімерах можуть бути з'єднані в будь-якому порядку, причому співвідношення ланок, які займають відповідне положення, залишаються такими ж, як і в гомополімерах, приготованих у тих же умовах.

Під час регулювання полімеризації сіркою, остання входить до складу полімеру, який, за даними Мошеля та Клебанського зі співробітниками, можна представити у вигляді своєрідного співполімеру:



де  $n=80-110$ , а  $x=2-6$

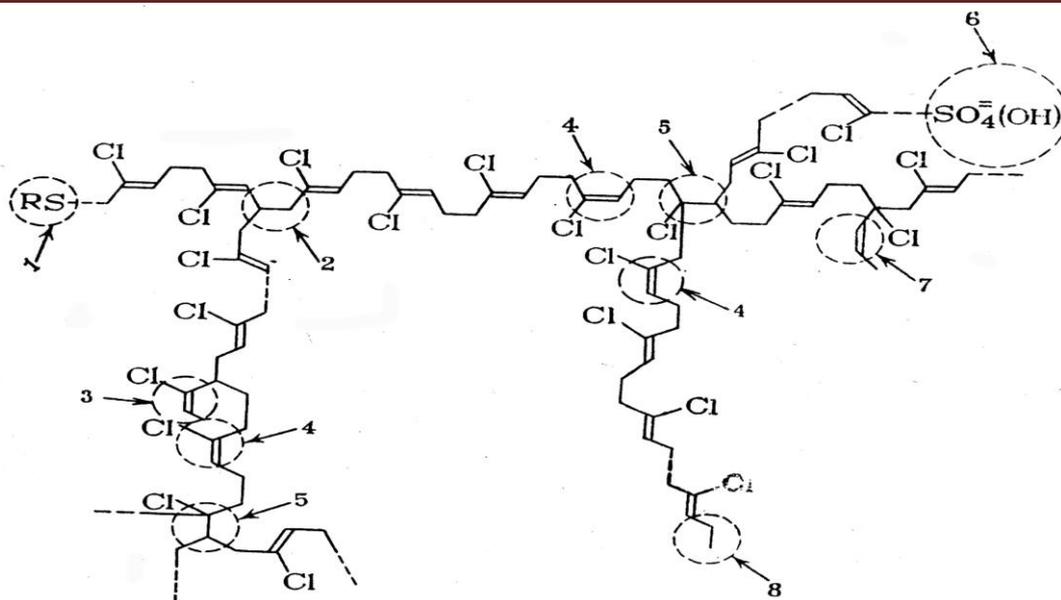


Рис. 9.8. Схема з'єднання елементів структури в молекулі хлоропренового каучуку під час регулювання процесу полімеризації меркаптанами: 1 – приєднання фрагментів регулятора; 2 – розгалуження біля  $\alpha$ -вуглецевого атома; 3 – ланки транс-3,4; 4 – ланки цис-1,4; 5 – розгалуження за подвійним зв'язком; 6 – приєднання фрагментів ініціатора; 7 – ланки цис-1,2; 8 – кінець молекули.

У табл. 9.6. наведені дані про мікроструктуру серійних каучуків, отриманих за температури полімеризації 313 К.

Великий вплив на молекулярну структуру та властивості полімеру, в тому числі ММ та молекулярно-масовий розподіл (ММР), мають склад шихти та умови полімеризації (вид її вміст регулятора ММ, ініціатора полімеризації та емульгатора, ступінь конверсії, наявність домішок у хлоропрені, температура процесу), а також процеси виділення та наступної обробки полімеру.

ММ та ММР є важливими структурними характеристиками каучуків. Криві ММР хлоропренових каучуків та НК в основному близькі. Причому ММР хлоропренових каучуків, регульованих сіркою, близькі до ММР пластифікованого НК, але відрізняються наявністю більш високомолекулярних фракцій. Але ММР є однією з тих структурних характеристик, які легко змінюються. Тому навіть для каучуків одного типу можуть спостерігатися відмінності в кривих ММР, які призводять до помітних відхилень властивостей. Велике значення має також зміст гель-фракції. Більш докладно ці питання розглядаються нижче.

Таблиця 9.6.

## Мікроструктура деяких серійних хлоропренових каучуків

Марка каучуку	Вміст ланок у полімері, %			
	цис-1,4	транс-1,4	1,2	3,4
Найрит СР	11,8	87,0	0,7	0,5
Найрит КР	11,9	86,8	0,1	1,2
Найрит П	11,7	87,2	0,5	0,5
Неорпен W	12,8	86,0	0,7	0,5

Здатність до кристалізації відіграє дуже велику роль у поведінці каучуку під час зберігання та переробки. Тому деякі виробники хлоропренового каучуку віддзеркалюють її під час маркування. Транс-поліхлоропрен належить до числа еластомерів, які досить швидко кристалізуються. Нижче наведені основні параметри, які характеризують кристалізацію поліхлоропрену:

Температура, К:

Кристалізації	243 – 323
Максимальної швидкості кристалізації	263
Плавлення, рівноваги	353
Півперіод кристалізації гум за 263 К, с.	6·10 <sup>3</sup> -6·10 <sup>5</sup>
Кристаліграфічна система	орторомбічна
Параметри елементарної комірки,	10-10м

a	9,00
b	8,23
c	4,79

Густина, кг/м<sup>3</sup>:

Кристалічного	1657
Аморфного	1229
Теплота плавлення, кДж/моль	8,4

Проте описані вище параметри характеризують полімер з відповідно регулярною будовою. Залежно від ступеня регулярності змінюються відношення до кристалізації та деякі параметри процесу. Тому технічні каучуки, які одержані в різних умовах, відрізняються один від одного за ступенем кристалічності. Було показано, що зміни умов полімеризації суттєво відображаються на здатності поліхлоропрену до кристалізації. Підвищення температури полімеризації викликає падіння граничного ступеня кристалічності, зменшення швидкості кристалізації, пониження температури

плавлення, підвищення дефекту кристалів внаслідок збільшення вмісту ланок цис-1,4 та порушення регулярності структури. Було встановлено, що ступінь кристалічності та температура плавлення понижуються з підвищенням ММ. Причому в границях середніх значень ММ спостерігається деяке підвищення кривої. Автори пояснюють це явище впливом розгалуження. Збільшення числа розгалужень викликає зменшення ступеня кристалічності та пониження температури плавлення. Проте довгі розгалуження мають здатність брати участь в утворенні кристалів. За умов високого розгалуження для кристалізації характерні індукційний період, менші швидкості росту кристалів і загальна швидкість процесу.

Під час полімеризації хлоропрену в присутності сірки утворюються фрагменти поліхлоропрену, які зв'язані між собою ди- та полісульфідними зв'язками. Внаслідок цього регулярність молекулярних ланцюгів також порушується і схильність до кристалізації трохи понижується порівняно з полімерами, які регулюються меркаптанами. Проте сильніше порушення регулярності ланцюгів і зменшення схильності до кристалізації проявляється під час співполімеризації з невеликою кількістю інших мономерів.

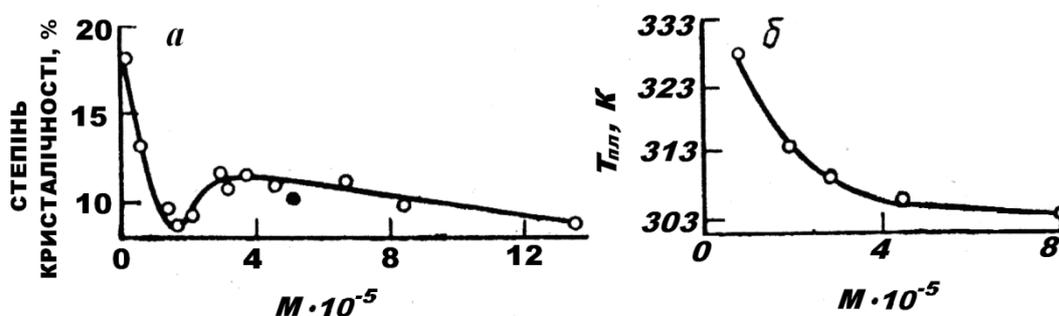


Рис.9.9. Залежність ступеня кристалічності (а) і температури плавлення (б) поліхлоропрену від ММ.

Кристалізація залежить не тільки від полімеризації, але й від умов наступного відділення каучуку та його обробки. Було показано, що зі збільшенням тривалості промивання полімеру швидкість кристалізації спочатку знижується, а потім зростає. Це відбувається тому, що спочатку з каучуку зникають неорганічні солі, які відіграють роль центрів кристалізації, а в

подальшому вимиваються залишки емульгатора, який сповільнює кристалізацію.

Внаслідок розглянутих вище причин параметри кристалізації технічних хлоропренових каучуків сильно відрізняються. Дані в таблиці 9.9 наведені для температури максимальної швидкості кристалізації 263 К. Коефіцієнт  $K$  у таблиці характеризує здатність еластомеру до кристалізації та визначається за методикою.

Треба помітити, що навіть, порівнюючи властивості каучуків, які вважаються аналогами (найприт П, неопрен W та денка-хлоропрен М-40), спостерігається досить суттєва різниця в швидкості та ступені кристалізації, хоча основні параметри їх молекулярної структури дуже близькі.

Кристалізація полімерів і залежність її від температури та деформації досить ретельно досліджувались за допомогою різних методів, які докладно описані в монографії М.Ф. Бухіної. Оскільки загальні положення поширюються і на хлоропренові каучуки, немає необхідності детально зупинятися на цих питаннях.

Таблиця 9.7.

Параметри кристалізації деяких хлоропренових каучуків

Марка каучуку	$K$	Напівпер кристаліз. ч	Діаметр сферолітів, мкм	Граничний ступінь кристал., %
Найрит СР-50	0,50	70	2	-
Найрит СР-100	0,48	65	2	-
Неопрен GN-A	0,27	-	-	-
Найрит КР-50	0,51	70	20	11
Найрит П*	-	30	-	17
Неопрен W*	0,15	36	7	16
Неопрен WM**	-	38	-	-
Денка-хлоропрен М-40	-	45	-	9
Байпрен 230	0,27	18	-	-

Неопрен GRT	0,59	95	-	-
Неопрен WX**	-	78	-	-
Марка каучуку	К	Напівпер кристаліз. ч	Діаметр сферолітів, мкм	Граничний ступінь кристал., %
Неопрен WRT	0,68	175	7	-
Денка-хлоропрен S-40	-	-	8	-
Найрит НТ	-	-	-	26
Найрит НП	0,05	0,1	1,5	27
Неопрен AD	-	0,3	-	-
Неопрен AC	0,11	6	2	-
Байпрен 320	0,09	0,15	-	-
Денка-хлоропрен А-90	0,10	40	26	-
Денка-хлоропрен М-120	0,05	-	8	-
Найрит СТС	0,26	20	-	-

\* Температура максимальної швидкості кристалізації 295°C.

\*\* Температура максимальної швидкості кристалізації 273°C.

Великий вплив на властивості полімерів має характер надмолекулярних структур. Роботами Каргіна та його школи було показано, що повністю хаотичним розміщення макромолекул у полімерних тілах бути не може, тому що навіть аморфні полімери з нерегулярною будовою макромолекул здатні давати геометрично досить правильні утворення з високим ступенем упорядкування. Ці структурні утворення представляють собою досить складні системи. Так, волосяна структура вулканізаторів і ряду каучуків, у тому числі хлоропренового, складається з більш тонких структур. Внаслідок кристалізації в хлоропренових каучуках реалізуються практично всі типи надмолекулярних структур. Спостереження за допомогою електронного мікроскопа, які проведені на різних стадіях структуроутворення деяких видів хлоропренових каучуків (найрит СР, неопрени W, WRT, AC), показали, що в плівках зразу ж після їх

одержання з розчинів спостерігаються волосяні структури, які потім залежно від схильності каучуку до кристалізації утворюють тонкі фібрили.[19]

На основі волосяних та фібрилярних структур виникають потім голчаті кристалічні структури; структуроутворення завершується формуванням сферолітів. Таке постійне ускладнення надмолекулярних структур спостерігається під час вивчення структуроутворення в розчинах неопрену найриту СР. Неопрен АС, який швидко кристалізується, зразу ж утворює плівку з кристалічною структурою; плівки неопрену за структурою аналогічні аморфним каучукам. Вид розчинника може впливати на швидкість структуроутворення, але не на характер утворених структур; механічні властивості плівок визначаються перш за все не окремими крупними кристалічними утвореннями, а порівняно маленькими сферолітними структурами, які існують по всьому об'єму плівки.

Кристалізація каучуку в блоці супроводжується утворенням більш маленьких структурних одиниць. За кімнатних температур утворюються сфероліти радикального типу чи зерна, діаметр яких коливається від 1 до 30 мкм для різних видів каучуків. Маленькі зерна розміром 2-3 мкм є набором монокристалічних ламел. На прикладі найриту НП показано, що ріст сферолітів починається на паличкоподібних зародках з подальшим трьохмірним розвитком через дендритні розгалуження; ріст сферолітів при цьому конкурує з появою нових зародків. Внаслідок зберігання плівок відбувається постійне збільшення діаметру сферолітів; так через 2 місяці сфероліти в плівках найриту ЛНТ збільшуються від 1,5-2 мкм до 2,5-3 мкм.

Процес та умови одержання хлоропренового каучуку відбиваються на характері кристалічних структур. Підвищення температури полімеризації чи збільшення ступеня конверсії призводить до зменшення розмірів сферолітів; збільшення конверсії підвищує швидкість структуроутворення. Можна помітити відмінність у характері структур та ступені їх досконалості: за зменшення ступеня полімеризації виникають більш досконалі кристалічні утворення. Доведено, що каучуки, які одержані полімеризацією за досить

високих температур (338 К) та вважалися раніше аморфними, складаються з малих кристалічних ділянок розміром десь 3-10 мкм. Хлоропренові каучуки, які регульовані сіркою, мають більші розміри кристалічних областей, ніж каучуки, які регульовані меркаптанами за рівних температур полімеризації.

Розгалуження полімеру відображається і на однорідності кристалічних утворень: менш розгалужені полімери мають більш однорідну сферолітну структуру. За збільшення розгалуження кристалічні структури більш різноманітні. У процесі одержання та обробки полімеру можуть також утворитися різного роду мікродефекти.

Структура кристалічних утворень хлоропренового каучуку, як у принципі й інших еластомерів, досить складна і в даний час ще не визначена. Сучасні уявлення про це детально викладені в монографії. Тут потрібно відмітити тільки, що ступінь дефектності чи, навпаки, досконалості структури значною мірою залежить від умов кристалізації, серед яких важливу роль відіграють температура і деформація.

Хлоропренові каучуки випускаються у вигляді блоків, рулонів або гранул від світлого, майже білого, забарвлення до сріблясто-сірого чи світло коричневого. Під час зберігання колір може змінюватися залежно від виду використаного стабілізатора. Густина полімерів коливається в межах 1200-1250кг/м<sup>3</sup> залежно від їх складу.

Хлоропренові каучуки легко розчиняються в ароматичних і хлорованих вуглеводнях та важко в аліфатичних. Розчинність у кетонах чи складних ефірах дуже різна. Наприклад, вони легко розчиняються в метилетилкетоні чи циклогексаноні, у той час як в ацетоні сильно набухають. Каучуки розчиняються також у деяких сумішах розчинників, наприклад, циклогексанон – толуол, метил- чи етилацетат – толуол, метилетилкетон – толуол, ацетон – бензин – толуол чи ксилол, ацетон – бензин – метилетилкетон. Хлоропренові каучуки деяких типів розчиняються повністю без попередньої пластикації навіть після довгого зберігання, інші (як правило, регульовані сіркою) зразу після виготовлення можуть розчинятися повністю, але після зберігання для їх повного розчинення необхідна попередня пластикація. Залежно від типу

каучуку та виду розчинника в'язкість розчинів змінюється в досить широких межах. В'язкість навіть одного типу каучуку в різних розчинниках може коливатися в межах одного порядку. За достатньої конверсії з підвищенням температури полімеризації розчинність каучуків падає.

Нижче наведено параметри взаємодії  $\mu_0$  для ряду систем неопрен – розчинник, які широко використовують для характеристики структури вулканізаційної сітки:

Пентан	1,129	Додекан	1,21
Гексан	0,891	Гексадекан	1,477
Гептан	0,850	Циклогексан	0,686
Октан	1,138	Бензол	0,263
Декан	1,147	Дихлорметан	0,533

На основі аналізу багатьох літературних джерел можна вважати середнє значення густини енергії когезії рівним  $37 \text{ (кДж/см}^3\text{)}^{1/2}$  за коливання значень від 34,2 до 39,0.

Незважаючи на наявність полярного атома хлору, молекулярні ланцюги поліхлоропрену володіють великою гнучкістю порівняно з молекулами полімерів вінілового ряду та значно відрізняються за гнучкістю від полібутадієну чи поліізопрену. Цей факт був встановлений під час дослідження світлорозсіювання та гідродинамічних властивостей розбавлених розчинів. Деякі зміни структури полімерів, які зв'язані зі зміною температури полімеризації в інтервалі 283-313 К, практично не відображаються на термодинамічних і конформаційних властивостях макромолекул у розбавлених розчинах.

**Особливості вибору основних інгредієнтів для гумових сумішей на основі хлоропренових канчуків.** Рецепти гумових сумішей на основі хлоропренових каучуків складають на основі загальних принципів і потреб. Проте вибір інгредієнтів залежить від їх поведінки під час переробки (особливо під час вулканізації) гумових сумішей, обумовлених специфічними властивостями каучуку.

**Вулканізуючі речовини.** Ефективний процес вулканізації хлоропренових каучуків у принципі можна здійснити за допомогою досить широкого набору речовин. Проте в промисловості в основному застосовують обмежене число речовин, серед яких головну роль відіграють оксиди металів (внаслідок цінного комплексу властивостей і доброго співвідношення структурних параметрів). Для каучуків, регульованих сіркою, у більшості випадків використовують тільки ці вулканізуючі агенти. Проте для каучуків, регульованих меркаптанами, необхідна ще домішка прискорювачів вулканізації.

Хлоропреновий каучук здатний до структурування під час нагрівання за відсутності будь-яких вулканізуючих речовин. Тобто він здатний до термовулканізації [19].

Ще Карозерсом зі співробітниками було показано, що в процесі зберігання за 300 К  $\alpha$ -полімер втрачає свої пластичні властивості й відбувається повне його перетворення в еластичний  $\mu$ -полімер протягом 2 діб; за 403 К це перетворення здійснюється за 5 хв. Було відмічено, що структурування прискорюється оксидом цинку та хлоридами металів, а сповільнюється вторинними ароматичними амінами. Термовулканізація поліхлоропрену вивчалась потім рядом учених. Було показано, що хлоропренові каучуки здатні утворювати термовулканізати більш енергійно і за значно нижчих температур, ніж БСК, СКБ чи СКН.

**Оксиди металів та метали.** Вулканізація в присутності оксидів металів вперше була виконана Карозерсом. Пізніше це явище досить детально вивчалось різними вченими. Досліджені оксиди можна розділити за впливом на швидкість вулканізації поліхлоропрену в присутності сірки на чотири групи:

- високої активності – оксиди магнію, цинку, ртуті та кальцію;
- середньої активності – оксиди сурми, барію, кадмію, алюмінію, свинцю, мангану, заліза та берилію;
- нейтральні – оксиди міді, хрому, ванадію, вольфраму та титану;
- сповільнюючі вулканізацію – оксиди миш'яку та молібдену.

Оксиди металів впливають також на властивості гум, особливо сильно вони впливають на кислотостійкість і міцність кріплення до металу.

Проте не всі оксиди застосовують у промисловості. Ще в перших роботах для одержання практично цінних гум застосовували оксиди цинку та магнію і особливо їх комбінації. У подальшому вивчався вплив доз, співвідношення та випускної форми оксидів цинку та магнію на процес вулканізації хлоропренових каучуків. У теперішній час вони вважаються необхідними практично для всіх гумових сумішей на основі будь-якого типу хлоропренового каучуку. Різниця між двома основними типами хлоропренових каучуків загального призначення (регульовані сіркою та меркаптанами) полягає в тому, що швидкість і ступінь вулканізації, досягнуті тільки в присутності оксидів металів, недостатні. Тому необхідне використання прискорювачів вулканізації.

У комбінації “оксид цинку – оксид магнію” перший є акцептором Cl- та забезпечує необхідну швидкість зшивання і широке плато вулканізації, але в той же час збільшує схильність сумішей до підвулканізації. Оксид магнію використовують для зв'язування іонів хлору, які виділяються в процесі зшивання та збільшення модуля вулканізаторів; він є м'яко діючим пептизатором, підвищує пластичність суміші, а також збільшує стійкість її до підвулканізації під час зберігання чи обробки. Зараз доведено, що за температур вулканізації оксид магнію суттєво сповільнює дегідрохлорування каучуку.

Застосування комбінації ZnO-MgO (у відповідних співвідношеннях) обумовлює одержання гумових сумішей з необхідною кількістю технологічних властивостей і властивостей вулканізаторів.

Співвідношення оксидів залежить від типу хлоропренового каучуку та прискорювача вулканізації, який використовується в системі. Як правило, застосовують 5 мас. ч. оксиду цинку та 4 мас. ч. оксиду магнію на 100 мас. ч. каучуку; але дозування MgO в каучуках, які регульовані сіркою, може досягати 7 – 10 мас. ч. Зі збільшенням вмісту оксиду цинку збільшується швидкість вулканізації та схильність до підвулканізації сумішей, а з підвищенням вмісту оксиду магнію спостерігається зворотна картина. Вплив співвідношення оксидів на вулканізацію різних типів хлоропренових каучуків у присутності та відсутності прискорювачів вулканізації вивчалось в ряді робіт і наводиться в книзі Кеттона. В роботі вказується, що хлоропренові каучуки, регульовані

меркаптанами, менш чутливі до вмісту оксиду магнію, ніж регульовані сіркою, але загальні закономірності аналогічні. Роль співвідношення оксидів цинку та магнію під час вулканізації неопренів типу W у присутності етилендіокарбаміду та пермалюксу показана в роботі.

На стійкість суміші до підвулканізації, характеристики процесу вулканізації та деякі властивості гум великий вплив має сорт оксиду магнію. Краще використовувати легкі чи дуже легкі сорти, особливо в сумішах на неоперені типу G. Дія вологи та карбон (IV) оксиду повітря також змінює активність MgO.

Кращим сортом вважають магнезію з уявною густиною менше  $240 \text{ кг/м}^3$ . Систематичні дослідження залежності активності різних сортів оксиду магнію від значень йодного числа (кількість міліеквівалентів йоду, адсорбованого 100 г продукту) були проведені Дейсом та Хенеганом. Збільшення йодних чисел до 43 сильно зменшує схильність сумішей на основі неопрену типу G до підвулканізації, збільшення до 78 має менший вплив, а подальше збільшення від 78 до 120 практично не впливає на підвулканізацію. Оксиди магнію з високими йодними числами трохи затримують початок вулканізації, але обумовлюють високу ступінь її та стійкість до старіння гум.

Сорт оксиду магнію має різний вплив на вулканізацію сумішей на основі неопрену W залежно від виду застосованого прискорювача вулканізації. Так, у присутності прискорювача NA-22 сорт оксиду практично не впливає на підвулканізацію, а в присутності комбінацій NA-22 з тіурамом або триалкілтіокарбамідом чи комбінації тіораммоносульфіду, ди-0-толілгуанідину та сірки вплив приблизно такий же, як і в сумішах на неопренах типу G. Проте завжди, використовуючи оксиди, які характеризуються більш високими значеннями йодного числа, одержують гуми з підвищеними модулями. Сорт оксиду магнію має великий вплив також на схильність до підвулканізації та процес вулканізації сумішей з пермалоксом.

Показано, що різна схильність до підвулканізації (нестандартність) сумішей на основі найриту CP, яка спостерігалась, пояснюється в ряді випадків коливаннями ступеня дисперсності застосованого оксиду магнію. Найбільшою

стабільністю характеризуються суміші, які містять легкий сорт оксиду з найменшим розміром частинок. За однакового середнього ступеня дисперсності підвищення частки дрібнодисперсної частини поліпшує розподіл оксиду магнею, підвищує стійкість до підвulkanізації гумових сумішей.

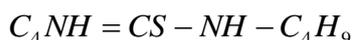
**Прискорювачі безсірчаної вулканізації хлоропрену.** Вулканізація в присутності оксидів металів хлоропренових каучуків, регульованих сіркою, протікає з достатньою швидкістю. Для підвищення швидкості та ступеня вулканізації каучуків, регульованих меркаптанами, необхідно застосовувати спеціальні речовини. Слід відмітити, що у більшості випадків ці речовини є додатковими вулканізуючими агентами, а не прискорювачами вулканізації в тому розумінні, яке зазвичай вкладається в цей термін. Вони належать до різних класів органічних сполук, але більшість з них є гетероциклічними, містять атоми азоту чи сірки.

Найбільше промислове значення мають похідні меркаптоімідазоліну, точніше 2-меркаптоімідазолін, чи етилентіокарбаміду. Він відомий під торговою назвою мерказин I, NA-22, вулкацит NPV та ін. Характеристика властивостей, способів та умов застосування широко представлена в ряді літературних джерел. Зазвичай використовують 0,5-1 мас. ч. прискорювача, але дозування залежить від виду і призначення суміші. Деколи застосовують 2,5 мас. ч. прискорювача.

Визначені оптимальні дози меркаптоімідазоліну за різного складу технічного вуглецю і різних температур вулканізації. Зі збільшенням дози підвищується схильність до підвulkanізації. Домішка 0,5-1 мас. ч. альтаксу або 0,1-1 мас. ч. тіураму має помітний уповільнюючий вплив. Результати дослідження NA-22 і мерказину I в сумішах на основі вітчизняних хлоропренових каучуків описані в роботах. Вибір вулканізованої групи з застосуванням NA-22 для гумових сумішей на основі найриту II і найриту ПНК описаний у роботах. Враховуючи можливості токсичної дії пилу прискорювача, пропонується випускати його у вигляді маточних сумішей або паст. За даними використана NA-22 у вигляді полідисперсій забезпечує кращу диспергованість прискорювача і більш високу стабільність сумішей під час обробки.

Друге місце у промисловому використанні займають тіокарбамід і похідні: моно- і дизаміщені бензилтіокарбаміди, триалкілтіокарбаміди, дифурфурилтіокарбаміди, циклопентадієнілтіокарбаміди.

Для приготування швидковулканізованих сумішей у промисловості рекомендують використовувати: диетилтіокарбамід (торгова назва - діетим та пензон Е)



(торгова назва дибутим, пезон В) дибутилтіокарбамід.

Для зменшення підвулканізації доцільно застосовувати ці сполуки в комбінації з тіурамами, ди-о-толілгуанідином чи каптаксом. Для ультрашвидкісної вулканізації рекомендують диетилтіокарбамід.

За даними дифенілтіокарбамід – слабкий прискорювач, а тіокарбамідоформальдегідна смола викликає значне підвищення ступеня зшивання. Вважають, проте, що для деяких видів співполімерних каучуків дифенілтіокарбамід є активним прискорювачем. Комбінація заміщеного дифенілтіокарбаміду (несиметричного тіокарбаміду) з дитіокарбаматом цинку дозволяє виконати вулканізацію плівок за кімнатної температури.

Описуються результати дослідження серії ди- і триалкілпохідних тіокарбаміду. Усі диалкільні похідні призводять до більш швидкої підвулканізації, ніж етилентіокарбамід; збільшення числа замісників підвищує стійкість сумішей до підвулканізації. Деякі із сумішей за порівняно нетривалого зберігання навіть випереджають за стійкістю суміші з етилентіокарбамідом (особливо трибутилтіокарбамід). Але дослідження після тривалого зберігання показали явну перевагу етилентіокарбаміду. Збільшуючи і число замісників до 4 збільшується також час підвулканізації.

Фірмою Дюпон розроблено новий прискорювач NA-101, який є прискорювачем сповільненої дії. Він забезпечує необхідну швидкість і степінь вулканізації, а також достатню стійкість до підвулканізації.

**Вулканізація сірководнем і деякими сполуками, що містять сірку.**

Хлоропренові каучуки, регульовані сіркою, можна вулканізувати сірководнем, адсорбованим на синтетичному цеоліті NaA. Вулканізація йде в присутності невеликих добавок технічного вуглецю ДГ-100 (5-15 мас.ч.), аміаку або сполук (типу бензоату амонію), які розкладаються за температури вулканізації з утворенням аміаку.

Добре відомий прискорювач вулканізації хлоропренових каучуків 2-меркаптоімідазолін, подібний до сірководню. Він у присутності технічного вуглецю ДГ-100 може також виступати, як вулканізуючий агент. Показано, що такою системою можна вулканізувати хлоропренові каучуки, регульовані сіркою та меркаптанами, проте тільки в першому випадку одержують технічноцінні вулканізати. Самостійною вулканізованою дією володіють тіокарбамід і його похідні, продукт взаємодії тіокарбамід з пероксидом водню, оксотіазолідини, алкоксидиметилсульфіди, етилксантогенат К. Цікавою є вулканізація ксантановоднем найриту та його сумішей з іншими каучуками. Випущена партія клинових пасків з гуми, вулканізованої ксантановоднем; стендові дослідження показали більш високу їх прохідність.

**Вулканізація пероксидами та іншими донорами вільних радикалів.**

Вулканізація пероксидами хлоропренових каучуків – маловідомий і недостатньо вивчений метод. До недавнього часу думки про цей процес були дуже різні. Наприклад, вважали, що з ненасичених каучуків поліхлоропрен найменш здатний до вулканізації пероксидами.

Протягом останніх років були проведені роботи, які на прикладах пероксидів бензоїлу та дикумілу і гідропероксидів ізопропілбензолу показали, що хлоропренові каучуки енергійно вулканізуються ними за визначених умов. Якщо вулканізацію вести без будь-яких домішок, то введення навіть порівняно великих кількостей пероксиду практично не відображаються на процесі зшивання. Домішка такого активного акцептору радикалів, як неозон Д, різко зменшує ефективність вулканізації пероксидом. Вміст неозону Д у технічному каучуку є однією з причин суперечності даних, одержаних різними авторами. Друга причина заключається в утворенні під час зшивання значної кількості

хлористого водню, який затримує вулканізацію. Під час акцепції його, наприклад, оксидами спостерігається різке збільшення швидкості процесу.

Таким чином, уявна інертність хлоропренових каучуків за відношенням до пероксиду або інших донорів вільних радикалів пояснюється не стільки низькою активністю полімерного ланцюга, скільки особливостями реакційного середовища та впливом складу технічного полімеру.

На відміну від пероксидних вулканізаторів вуглеводневих каучуків, які характеризуються низькою міцністю, гуми на основі найриту П володіють високою міцністю, зносостійкістю та низьким теплоутворенням. Показана можливість вулканізації хлоропренових каучуків, модифікованих сіркою, бензохінондиоксидом і його ефірами, неорганічними окислювачами, сумішами пероксиду з моно- і диацилом кротонового альдегіду. Привертає до себе увагу вулканізація малеїдами у зв'язку з малим впливом на властивості гум температури вулканізації, високим опором старінню подібних вулканізаторів і малим впливом цих систем на кристалізацію гум під час розтягу. Показано, що малеїд без пероксиду не реагує з поліхлоропреном та іншими каучуками. У іншій роботі показана вулканізація поліхлоропрену N, N'-м-феніленбісмалеїмідів у присутності каптаксу як ініціатора.

В останні роки приділяється велика увага дослідженням вулканізації полігалоїдними сполуками, у результаті яких одержують гуми, які характеризуються більш високою теплостійкістю та механічною міцністю. Показано, що бісхлорметилнафталін або бісхлорметилксилол у присутності оксидів цинку та магнію добре вулканізують наповнені і ненаповнені суміші на основі найриту П. Вулканізати відрізняються високою еластичністю та меншим теплоутворенням, а суміші – підвищеною стійкістю до підвулканізації. Враховуючи добрі властивості гум та сумішей, бісгалогенпохідні можуть представляти великий інтерес як прискорювачі оксидної вулканізації каучуків, регульованих меркаптанами, а також перевершувати за властивостями такий широкий поширений прискорювач, як 2-меркаптоїмідазолін. Великий інтерес вони представляють також і для регульованих сіркою каучуків, що було встановлено під час дослідження їх у ряді практичних рецептів.

Гексахлор-*n*-ксилол і комплекс гексахлоретану з тіокарбамідом також вулканізують хлоропреновий каучук. У присутності оксидів цинку та магнію ступінь структурування збільшується. Хороші результати одержані під час вулканізації сумішей хлоропренових і натуральних каучуків. Гуми володіють меншим теплоутворенням і більш високою динамічною витривалістю порівняно з серійними. Клинові паски з досвідченими гумами відрізняються великою довговічністю.

**Альдегіди, поліаміни та інші поліфункціональні сполуки.** Хлоропренові каучуки в принципі можуть бути вулканізовані будь-якими сполуками, які здатні реагувати з полімером за місцем активного хлору та мають не менше двох функціональних груп. При цьому деякі сполуки, які містять одну функціональну групу (наприклад, альдегіди, первинні аміни, монофеноли та ін.), можуть розглядатися як поліфункціональні під час взаємодії з полімером.

В якості вулканізованих речовин досліджувались *n*-формальдегід, солі *N,N'*-динітрозо-*n*-феніленбісгідроксиламіну, різні види ди- і поліамінів, у тому числі гексаметилендіамін, етилендіамін, *m*-фенілендіамін, солі двоосновних органічних кислот, поліізоціанати. Розроблена серія нових вулканізованих речовин, які надають гумам високу озоностійкість і динамічні характеристики. Вважають, що вони можуть використовуватися в промислових масштабах.

**Вулканізація смолами.** Хлоропренові каучуки добре вулканізуються деякими смолами. Грехем вказує на можливість вулканізації поліхлоропрену тетраметиленбісфенолом у присутності органічного кислотного каталізатора за температури 433 К. Вказуються вулканізовані агенти для клею на основі неопрену, які підвищують когезійну міцність плівок, що дозволяє широко використовувати їх у промисловості. Є велика кількість публікацій і патентів на застосування різних смол у клеях.

Показано, що хлоропренові каучуки типу найриту СР належать до полімерів, енергійно структурованих під час дії алкілфенолформальдегідних смол, зокрема смоли 101 К. Досліджувалась вулканізація найриту СР в ряді синтетичних смол: анілінформальдегідних (211 та 214), алкілфеноламіних, алкілфенолформальдегідних (101 К та амберол ST – 137). Під час вулканізації

ненаповнених сумішей алкілфенолформальдегідними смолами відмічено, що ступінь структурування та фізико-механічні властивості гум нижче відповідних показників металоксидних вулканізаторів. Домішка дигідрату хлориду олова викликає підвищення ступеня зшивання та покращення властивостей гуми. Проте структурування найриту спостерігалось і під дією хлориду олова. Наповнені гуми, вулканізовані алкілфеноло-формальдегідними смолами, за комплексом властивостей рівноцінні металоксидним. Аналогічні результати отримані під час застосування анілінфенолформальдегідних смол; алкілфеноламіні смоли ведуть себе трохи гірше.

Відмічають також універсальність поведінки смоли в сумішах: вона є вулканізованим агентом, відіграє роль пластифікатора, стабілізатора, підвищує можливість склеювання, покращує діелектричні властивості гум. Введення епоксидної смоли в суміш на основі поліхлоропрену дозволяє отримати міцний совулканізатор із фтореластомером.

На полімери, регульовані сіркою та меркаптанами, епоксидна смола має різний вплив. Під час вулканізації неопрену WRT у присутності смоли спостерігається незначне підвищення напруги і міцності, але наявна сильна затримка початку вулканізації і підвищення густини зшивання за наступного розвитку процесу, тобто ефект загального збільшення швидкості вулканізації за підвищених температур (більше 416 К), відсутній. У той же час, якщо додати сірко-прискорюючу групу, то можна помітити підвищення ступеня вулканізації та покращення властивостей гум. Під час введення достатньо великої кількості епоксидних смол поряд з вулканізацією може мати місце ефект посилення каучуку. Якщо в суміш разом зі смолою ввести її затверджувачі (м-фенілендіамін або фталевий ангідрид), то збільшується міцність і зменшується еластичність гум, збільшується стійкість до теплового старіння та до дії агресивних середовищ. Клеєві композиції на основі регульованого сіркою хлоропренового каучуку одержують за досить великого вмісту рідкої епоксидної смоли. Вони міцно зв'язують різні матеріали: метали, скло, дерево, пластмаси, бетон.

**Наповнювачі та підсилювачі для хлоропренових полімерів.** Хлоропренові каучуки як кристалізуючі полімери забезпечують досить високу механічну міцність ненаповнених гум. Проте такі гуми практично застосовують дуже рідко, що пояснюється не тільки економічною стороною, але й необхідністю підвищення таких властивостей, як умовна напруга, твердість, теплостійкість. Принципових відмінностей в застосуванні наповнювачів та підсилювачів у сумішах на основі хлоропренових каучуків і впливі їх на властивості гумових сумішей та вулканізаторів порівняно з іншими видами еластомерів (особливо тих, які кристалізуються), немає. Яначек показав, що зміна більшості властивостей гум на основі різних видів каучуків, залежно від вмісту технічного вуглецю та його фізико-хімічних характеристик, відбувається за аналогічними залежностями.

У той же час визначені відмінності, безумовно, існують. Вони зв'язані як зі структурою і властивостями хлоропренових каучуків, так і з їх особливостями застосування. В неопрен GN технічний вуглець вводиться легше, ніж у НК, та граничний вміст його вищий. Криві залежності властивостей від вмісту більш похилі та мають широкі максимуми; за еластичністю гуми з різними типами технічного вуглецю відрізняються менше. Якщо в гум на основі НК за постійної твердості та збільшення еластичності теплоутворення зменшується, то в гум на основі неопрену GN в таких же умовах теплоутворення збільшується. Максимальні значення міцності гум на основі хлоропренових каучуків, які регулюються сіркою, досягаються за меншого вмісту технічного вуглецю. До аналогічного висновку приходять і автор зі співробітниками, вважаючи, що оптимум наповнювання за загальним комплексом фізико-механічних властивостей хлоропренових каучуків двох основних типів (найрит КР і П) знаходиться в межах 30 – 40 мас. ч. для різних видів вуглецю.

Відносне розміщення наповнювачів за посилюючим ефектом приблизно аналогічне їх розміщенню під час використання в інших видах еластомерів. Проте, враховуючи специфіку застосування хлоропренових каучуків, у сумішах

на їх основі дуже широко застосовують напівпосилюючі типи технічного вуглецю та мінеральні наповнювачі.

До дуже цікавого висновку приходять Томпсон. За його даними, у високонаповнених сумішах за низького вмісту еластомеру більш ефективно та економічно використовувати грубодисперсні види технічного вуглецю, які володіють відносно низькою посилюючою дією. Це особливо помітно, якщо порівняти гуми еквівалентної твердості.

Таблиця.9.8.

## Характеристики властивостей гуми\* на основі неоперену

	Тип технічного вуглецю			
	MT	SRF	GRF	NAF
Вміст технічного вуглецю, мас. ч.	300	200	175	125
Вміст пластифікатора sundex 53, мас.ч.	90	100	100	100
Умовна напруга за видовження 200%, МПа	5,8	8,1	4,7	6,0
Міцність під час розтягу, МПа	9,3	9,0	6,8	7,7
Твердість за Шору, А	57	58	57	55
Еластичність за Мерзлі, %	40	24	24	30
Остаточне стиснення під час деформації 30% на протязі 70 год за 373 К (метод В), %	70	76	83	77

\* Склад гумових сумішей, мас. ч.: каучук – 100, неозон Д – 1, стеаринова кислота – 0,5, петролятум – 1, парафін – 2, оксид магнію – 2, оксид цинку – 5, NA-22 – 0,5, технічний вуглець.

Нижче наведені характеристики властивостей гум\* на основі неопрену W з близькими значеннями твердості, які відрізняються типом і вмістом

застосованого технічного вуглецю. Гуми вулканізовані за температури 426 К протягом 20 хв.

Потрібно відзначити, що пластичність сумішей зі збільшенням ступеня дисперсності технічного вуглецю знижується, тому обробка сумішей з технічним вуглецем марки НАФ була важка.

Ефективність впливу вмісту та виду наповнювача на властивості гум залежить від різновиду хлоропренового каучуку. Найбільша різниця спостерігається між каучуками, регульованими сіркою та меркаптанами, підсилювачі більш ефективні (якщо оцінку вести за міцними властивостями): за однакового наповнення гуми характеризуються більш високою умовною напругою та міцністю під час розтягу опору розриву, як правило, трохи нижчою. Проте вважають, що під час зміни одного типу каучуку на інший немає необхідності в зміні типу і вмісту наповнювача. Відмічають також, що деякі види каоліну, колоїдної кремнекислоти, оксиду цинку, оксиду титану, оксиду магнію є підсилювачами для сумішей на основі каучуків типу неопрену W. Дуже важливо, що полімери, регульовані меркаптанами, допускають більш високі межі наповнення, ніж полімери, регульовані сіркою. Достатньо жорстке обмеження наповнення в останньому випадку викликано різким погіршенням технологічних властивостей (сильним підвищенням м'якості та липкості сумішей, зниженням їх когезійної міцності), а також міцності та остаточного стиснення вулканізаторів. Степінь зміни властивостей цих каучуків під час наповнення важче піддається контролю, ніж під час наповнення каучуків, регульованих меркаптанами.

Поява високов'язких полімерів типу найриту ПВМ чи неопрену WHV дає можливість суттєво підвищити межі наповнення та забезпечити одержання добре перероблюваних сумішей і технічно цінних й економних гум. На відміну від стирольних каучуків можна готувати високонаповнені гумові суміші з великим вмістом масла. Враховуючи необхідність дотримання балансу цін та якості виробів, рекомендується також використовувати в основному напівпідсилюючі типи технічного вуглецю, хоча принципово можна застосовувати і високодисперсні типи технічного вуглецю за достатнього

вмісту пластифікатора. В цьому випадку вміст активного технічного вуглецю може бути збільшено в 1,5 рази.

З мінеральних наповнювачів особливо рекомендують колоїдну кремнекислоту та каолін, так як карбонат кальцію сильно погіршує атмосферо- та озоностійкість. Застосування колоїдної кремнекислоти викликає труднощі: за достатньо високого її вмісту одержуються сухі, високов'язкі, складні в обробці суміші. Для покращення обробки додають невелику кількість триетаноламіну, а для усунення липкості – низькомолекулярний поліетилен. Рекомендують підбирати відповідну вулканізовану групу з ціллю пониження підвулканізації.

Як наповнювачі аналогічні каоліну пропонуються каолінові та бентонітові глини та шлакові відходи заводів фосфорних солей.

**Пластифікатори хлоропренових полімерів.** Оскільки хлоропренові каучуки належать до числа полярних маслостійких полімерів, то як пластифікатори чи технологічні пом'якшувачі може використовуватись невелика кількість речовин. Вибір пластифікаторів, крім того, визначається конкретним призначенням гумового виробу, а також його ціною та дефіцитом.

В гумових сумішах на основі хлоропренових каучуків звичайно як пластифікатори використовують продукти переробки нафти та кам'яного вугілля, складні ефіри, деякі види полімерних вуглеводів. Для зменшення липкості як спеціальні пластифікатори застосовують вищі жирні кислоти; для покращення конфекційних властивостей – каніфоль, кумарон-інденкові смоли, складні ефіри алкілсульфоокислот та ін. Використовують також фактиси.

Найбільшу практичну цінність представляють використані в якості технологічних пом'якшувачів продукти нафтопереробки; для підвищення морозостійкості широке розповсюдження одержали деякі види складних ефірів.

Одне з головних питань, яке треба вирішувати під час вибору пластифікатора, це його сумісність з полімером. Сумісність можна оцінити за набуханням полімеру в пластифікаторі з наступним розрахунком параметру взаємодії полімер – рідина. За допомогою цього методу показано, що найрит, порівняно з вуглеводневими каучуками, відносно погано суміщається з нафтовими маслами. Краще суміщаються масла, які містять у метан-нафтенівій

фракції значну кількість ароматичних вуглеводнів і порівняно мало парафінів. За даними в сумішах на основі найриту можуть використовуватися нафтові масла, які містять більш як 50% ароматичних вуглеводнів. Проте, якщо судити за величиною параметру взаємодії, сумісність найриту навіть з високоароматичним маслом ПН-6 гірша, ніж вуглеводневих каучуків.

Для досягнення високої сумісності нафтових масел з поліхлоропреном (до 100 мас. ч. на 100 мас. ч. каучуку) потрібно, щоб вміст в них ароматичних вуглеводнів становив близько 75 %. Проте ця величина залежить від молекулярної маси: з її зменшенням підвищується степінь сумісності. Насичені сполуки, які є в маслі, повинні бути нафтового характеру, хоча в невеликих кількостях можуть бути і низькомолекулярні парафінові вуглеводні.

Для пониження кристалічності гум дуже цінні виявились масла, які містять асфальтени, але вони різко понижують міцність вулканізаторів. Підвищення в'язкості зменшує ефективність масел як технологічних пом'якшувачів та погіршує їх низькотемпературні властивості, проте воно надає гумовим сумішам відповідну "каркасність". Потрібно також відмітити, що високоароматизовані масла темніші за кольором, а це у відповідному степені утруднює їх застосування у світлозabarвлених сумішах.

Найбільш значне пониження температури склування  $T_c$  викликає фракція легких ароматичних вуглеводнів, яка містить моноциклічні ароматичні структури. Домішка алкілбензолу до фракції середніх ароматичних вуглеводнів понижує температуру на 10-19 °С. Для зменшення процесів кристалізації представляють цікавість нафтові масла, які містять важкі ароматичні сполуки.

Покращення технологічних властивостей, сповільнення кристалізації відбувається під час введення кумаронових, гебаганових, нафтополімерних, стирольно-інденових смол.

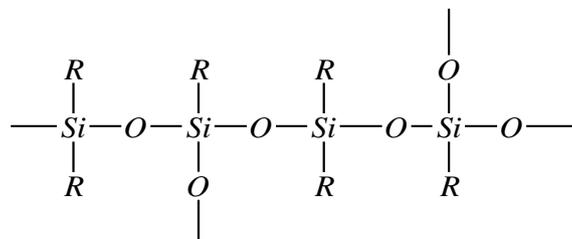
Домішка фактисів суттєво покращує технологічні властивості сумішей, але понижує міцність, тому в сучасних рецептах їх використання обмежене, головним чином, виготовленням формових виробів низької твердості. Яких-небудь особливих відмінностей під час вибору фактисів для хлоропренових каучуків не спостерігається.

Для забезпечення потрібних технологічних властивостей у суміші на основі каучуків, регульованих меркаптанами, потрібно вводити пластифікатори або в підвищених дозах, або з більш високим вмістом ароматичних вуглеводнів. Необхідність застосування речовин, які понижують липкість, і фактисів зменшуються. У той же час більш потрібними стають речовини, які підвищують клейкість. Дозування пластифікаторів і наповнювачів залежить також від в'язкості вихідного полімеру. В сумішах на основі високов'язких полімерів вміст пластифікаторів і наповнювачів підвищується [19].

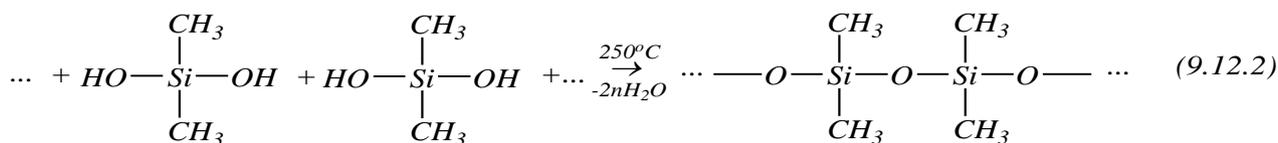
### 9.12. Поліорганосилоксани

Кремнійорганічні полімери є обширним класом високомолекулярних елементоорганічних сполук, що містять у макромолекулах атоми кремнію. Залежно від будови основного ланцюга кремнійорганічні полімери діляться на декілька груп, з яких найбільш практичне значення мають поліорганосилоксани – полімери з неорганічними головними ланцюгами й бічними “обрамлюючими” органічними радикалами.

Для поліорганосилоксанів характерне чергування атомів кремнію й кисню в основному ланцюгу:



У природі кремнійорганічні полімери так само, як і мономерні сполуки, не зустрічаються. Усі вони отримані тільки шляхом синтезу. Перша органічна сполука кремнію – етиловий ефір ортокремнієвої кислоти – було синтезовано Ебельманом 1844 року. Пізніше, 1863 року, Фрідель і Крафтс отримали тетраетилсилан – першу сполуку з безпосереднім зв'язком Si–C. Значною подією в розвитку синтезу кремнійорганічних сполук стало використання гріньярівського методу синтезу, який був здійснений Киплінгом у 1900-х роках. Проте бурхливий розвиток хімії кремнійорганічних сполук почався в 30-х роках ХХ ст., коли К.А.Андріанов уперше синтезував поліорганосилоксани.



У теперішній час поліорганосилоксани широко застосовують у найрізноманітніших галузях техніки завдяки ряду цінних властивостей, перш за все високій термо- й теплостійкості, добрим діелектричним властивостям, високою водо- й атмосферостійкістю.

Найбільш характерними властивостями поліорганосилоксанів є мала залежність фізико-механічних властивостей від температури, висока стійкість до термічної й термоокиснювальної деструкції, морозостійкість і високі діелектричні показники, які зберігаються за підвищених температур і у вологій атмосфері. Кремнійорганічні полімери володіють достатньою стійкістю до дії слабких кислот і лугів, багатьох розчинників, палив і мінеральних масел.

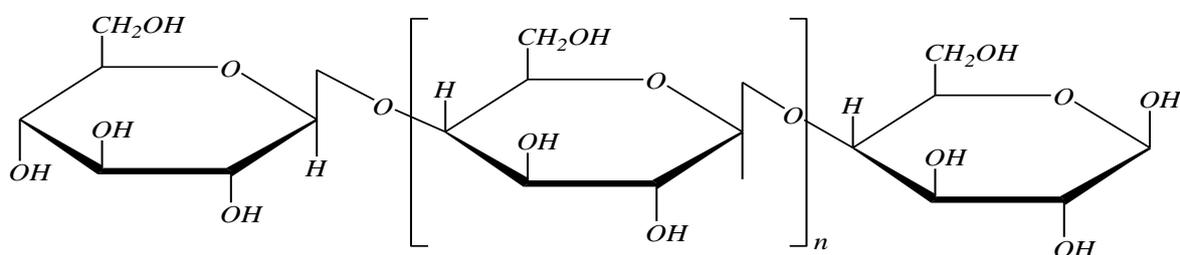
Зв'язок Si–O сильно іонізований. Високий ступінь іонізації силоксанових зв'язків ослаблює зовнішні силові поля органічних радикалів у атомів кремнію, екрануючи ці радикали від дії кисню повітря. Цим пояснюється висока стійкість радикалів, зв'язаних із кремнієм, до термічного окиснення порівняно з органічними полімерами, в яких зв'язки C–C у головному ланцюгу неполярні. Органічні радикали, зв'язані в поліорганосилоксанах з атомами кремнію, знижують термічну стійкість силоксанових зв'язків, але в той же час додають кремнійорганічним полімерам водостійкості й еластичності, характерних для органічних полімерів.

Поліметилфеніл- і полідиметилфенілсилоксанові лаки широко використовують у електрохімічній промисловості. Крім того, їх успішно використовують як зв'язуючі у виробництві прес-матеріалів. Під час використання як зв'язуючих для одержання пластмас полідиметил- і поліметилфенілсилоксани часто модифікують різними полімерами (поліефірними, епоксидними та ін); при цьому покращується багато властивостей кремнійорганічних полімерів, відповідно підвищується адгезія, механічна міцність лакових плівок та інших матеріалів, одержаних на їх основі.

Поліалюмофенілсилоксановий лак застосовують як зв'язуючий компонент у виробництві теплостійких пластичних мас і склопластиків, а також як затверджувач органічних і кремнійорганічних полімерів. Політитанпентенілсилоксан застосовують як модифікатор різних органічних і кремнійорганічних полімерів.

### 9.13. Полімери природнього походження

Ефіри целюлози є хімічно модифікованими природними полімерами. Целюлоза – складова частина волокнистих матеріалів (деревина, бавовна, конопля, льон) і належить до найбільш поширених природних полімерів з лінійною макромолекулою.



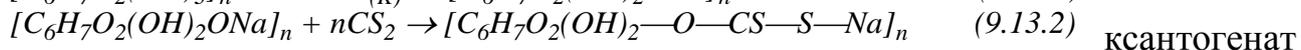
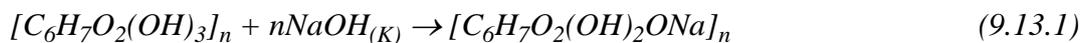
Елементарна ланка целюлози містить три гідроксильні групи спиртового характеру й може утворювати алкоголяти, прості й складні ефіри. Ефіри целюлози, на відміну від самої целюлози, розчиняються в ряді органічних розчинників, плавляться й легко переробляються у вироби всіма методами, уживаними для термопластичних полімерних матеріалів. Тому вони знайшли широке застосування в різних галузях народного господарства.

Пластичні маси на основі ефірів целюлози є старими природними полімерами. Ще 1833 року взаємодією целюлози з концентрованою азотною кислотою були отримані нітрати целюлози. Перший пластик на основі нітратів целюлози – целулоїд – відомий з 1867 року. Виробництво інших ефірів целюлози, зокрема ацетатів целюлози, розвинулося значно пізніше; з 30-х років ХХ ст. масштаби виробництва ацетатів целюлози збільшувалися й поступово досягли рівня виробництва нітратів целюлози.

У промисловості пластичних мас (етролів, целулоїду), плівок і лаків застосовуються похідна целюлози – її складні й прості ефіри. Целулоїд – термопластичний матеріал на основі нітрату целюлози, що містить

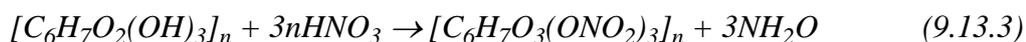
пластифікатор і барвники. Етроли є термопластичними матеріалами, що складаються з ефіру целюлози, пластифікатора, наповнювача, барвника, стабілізатора й інших добавок.

При цьому проходить розчинення целюлози в розчині NaOH і CS<sub>2</sub>.



целюлози

Продавлюючи отриману масу через дрібні отвори в розчин сірчаної кислоти, отримуємо тонкі нитки регенованої целюлози – віскозне волокно.



тринітроцелюлоза

У результаті обробки целюлози отримують целулоїд, целофан та інші важиві матеріали.

Складні ефіри целюлози є ацилпохідними целюлози, які отримують етерифікацією целюлози мінеральними кислотами або ангідридами органічних кислот. Найбільш технічне значення мають нітрати, ацетати, ацетобутират, ацетопропіонат і трипропіонат целюлози.

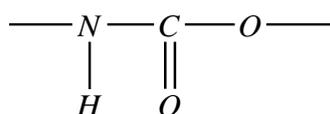
Нітрати целюлози застосовують у виробництві лаків, кіно- й фотоплівки, целулоїду й етролу. Незважаючи на легку займистість і горючість, їх ще застосовують для виготовлення галантерейних виробів, іграшок, обробки музичних інструментів, скління машин, виготовлення деталей до приладів, рульових коліс, рукояток перемикачів передач і т.д. Пластмаси на основі нітратів целюлози мають ряд недоліків. Горючість, низькі фізико-механічні показники й неможливість переробки у вироби литтям під тиском значно обмежують їх галузь застосування.

Целулоїд є термопластичним матеріалом з температурою розм'якшення 80–90 °С. Він має малу світлостійкість; у результаті тривалої дії світла жовтіє, стає менш прозорим. Температура спалаху – 170°С. У разі зіткнення з полум'ям целулоїд миттєво спалахує й згоряє з виділенням отруйних речовин. Целулоїд пластичний, легко переробляється у вироби методами видування, пресування й штампування, легко забарвлюється в різні кольори. Вироби з целулоїду красиві.

Аналогічно целулоїду на основі ацетату целюлози отримують целон. Він негорючий, і в цьому його основна перевага порівняно з целулоїдом. Але целон поступається целулоїду за механічними властивостями, водостійкістю. Крім того, його вартість вища. Застосовується для виготовлення деталей вимірювальних приладів.

#### 9.14. Поліуретани

Поліуретанами називають високомолекулярні сполуки, що містять в основному ланцюзі макромолекули уретанового угруповання.



Найбільш поширеним методом синтезу поліуретанів є ступінчаста (міграційна) полімеризація ди- або поліізоціанатів зі сполуками, що містять дві або кілька гідроксильних груп. Як такі гідроксильовмісні сполуки найчастіше використовують прості або складні полієфіри. Отримувані в результаті поліуретани називають полієфіруренами.

Перші дослідження в галузі ізоціанатів належать до 1848 року, коли Вюрц і Гофман синтезували аліфатичні й ароматичні ізоціанати і описали їх властивості. Поліуретани на основі гліколів і діізоціанатів були отримані тільки біля 1940 року. У теперішній час виробництво поліуретанів і різних матеріалів на їх основі досягло значних масштабів, особливо в технічно розвинених країнах. Поліуретани широко застосовуються для отримання еластичних і жорстких пінопластів, волокон, каучуків і гум, клеїв, лаків тощо. Залежно від природи початкових компонентів і будови макромолекул поліуретани можуть бути термопластичними й термореактивними, пластичними і крихкими, м'якими й твердими.

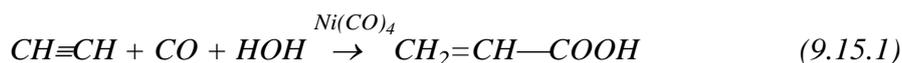
Лінійні поліуретани на основі низькомолекулярних гліколей володіють здатністю до волокноутворення і зміцнення волокон під час витяжки за рахунок орієнтації макромолекул і збільшення ступеня кристалічності полімеру. Поліуретани стійкі до дії агресивних середовищ, мають низьке вологопоглинання, достатню морозостійкість, високі адгезійні властивості, високу зносостійкість.

З поліуретанів виготовляють еластичні, стійкі до старіння волокна й тканину, плівки. Для отримання захисних покриттів і емалювання проводів використовують поліуретанові клеї і лаки, що володіють високою тепло-, водо- і атмосферостійкістю. Основне ж застосування поліуретани знаходять у виробництві газонаповнених пластмас (пінопластів).

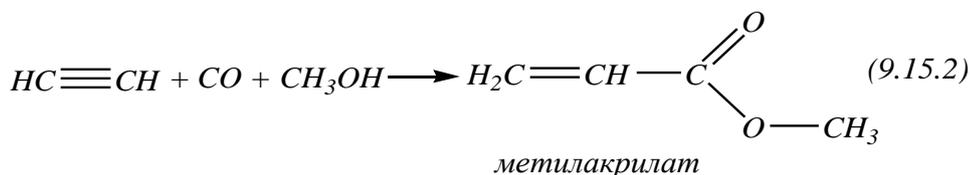
### 9.15. Поліакрилати

Найбільш важливими представниками цього класу полімерів є полімери ефірів, нітрлів і амідів акрилової й метакрилової кислот.

Поліакрилова кислота вперше була отримана в 70-х роках XIX ст. 1880 року Кальбаух уперше синтезував поліметилакрилат; того ж року Енгельхорном була отримана поліметакрилова кислота. Проте до дослідження методів синтезу й властивостей цих полімерів приступили тільки в 30-х роках XX ст. Уперше поліметилакрилат синтезували 1933 року. Незабаром, 1934 року, було почато промислове виробництво акрилових полімерів. Поліакрилонітрил синтезував Моро 1893 року, а 1937 були отримані його співполімери з іншими мономерами. Промислове виробництво поліакрилонітрилу і його співполімерів почалося тільки 1943 року, коли для них був підібраний розчинник – диметилформамід.



Якщо замість води взяти спирт (метанол), то утворюється відповідний (метиловий) ефір. Цей метод широко використовується для виробництва пластмас.



Метакрилова кислота.

Методи синтезу аналогічні отриманню акрилової кислоти.

Окиснення ізобутилену.



## РОЗДІЛ 10. ХІМІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ПОЛІМЕРІВ

Задовго до виникнення хімії ВМС як науки велике практичне значення мали процеси хімічної переробки полімерів, особливо природних (целюлоза, білки, каучук). Після того, як на початку 30-х рр. ХХ ст. були розроблені методи синтезу полімерів, дослідники почали вивчати хімічні перетворення штучних ВМС. На першому етапі ставилось за мету тільки вивчення будови за допомогою хімічних реакцій. На другому етапі продукти хімічної переробки полімерів набули самостійного значення для виробництва пластмас, лаків, синтетичних волокон та ін. Сюди, зокрема, належать хлорування ПВХ і каучуку, гідроліз ПВА до ПВС, сульфування, нітрування співполімерів стиролу у виробництві іонітів.[20]

Шляхом хімічного перетворення можна ввести в макромолекулу полімеру фтор, аміни, нітрильні, оксидні та інші групи, регулювати довжину й форму полімерної молекули, одержувати блок-співполімери, привиті співполімери, зшивати лінійні макромолекули в тривимірні. Деякі мономерні з функціональними групами важко полімеризуються, нерідко синтез їх складніший, ніж введення цих самих груп у готовий полімер. Такі полімери, як ПВС, узагалі не можна приготувати з відповідного мономера у зв'язку з його нестабільністю.

Хоча немає принципової різниці між хімічними перетвореннями ВМС і НМС, усе-таки реакції ВМС своєрідні, що пов'язано з великими розмірами макромолекули та її поліфункціональністю. Велике значення для реакцій ВМС має спосіб чергування функціональних груп, форма макромолекули, її гнучкість, неоднакова доступність реагента до всіх функціональних груп.

Хімічні перетворення, у результаті яких не відбувається зміни ступеня полімеризації або структури основного ланцюга, називаються полімераналогічними, а продукти, що при цьому утворюються, – полімераналогами. До таких перетворень належать реакції атомів або



ланцюга. Інтенсивність окиснювальної деструкції зростає, якщо реакція проводиться в розчині з перемішуванням, тому при цьому полегшується доступ  $O_2$  до макромолекул. У зв'язку з цим хімічні перетворення полімерів бажано проводити протягом короткого часу в атмосфері інертного газу, за якомога нижчих температур.

Інша особливість хімічних перетворень полімерів пов'язана з малою рухливістю громіздких макромолекул. Уже 2–3% розчини настільки в'язкі, що переміщення макромолекул обмежене. Збільшення температури збільшує рухливість макромолекул, однак одночасно посилює деструкцію.

Суттєве значення має взаємне розміщення реакційноздатних функціональних груп. У нерегулярних полімерів це розташування може бути досить хаотичним, тобто на одних ділянках макромолекули функціональних груп буде більше, на інших – менше. Залежно від взаємного розташування різко змінюється їх здатність вступати в різні реакції. Наприклад, в разі близько розміщених функціональних груп можлива велика кількість побічних реакцій, що протікають паралельно з основною (циклізація, утворення містків, кратних зв'язків тощо).

У результаті хімічного перетворення утворюються ВМС, що відрізняються не тільки кількістю прореагованих функціональних груп, але й розташуванням цих груп, що призводить до появи величезної кількості ізомерів. Малоймовірно, що в реакцію вступають усі функціональні групи, бо одні з них є в кращих умовах, а інші – у гірших.

Той факт, що швидкість хімічних реакцій перетворень полімерів, повнота реакції й однорідність одержуваних продуктів значною мірою залежать від фізичного стану полімеру, дає підставу стверджувати, що дифузія відіграє важливу роль у хімічній переробці полімерів. На користь цього говорить наявність зворотно пропорційної залежності між швидкістю іонообміну й величиною зерен катіоніту і порівняно невелике прискорення реакції в разі нагрівання. У той час, як константа швидкості хімічної реакції зростає на 10 % за збільшення температури на 1 °С, коефіцієнт дифузії збільшується всього на 1–3 %. Для реакцій ненабухаючих твердих полімерів велике значення має

ступінь їх подрібнення, пористість. Для кристалічних полімерів, порівняно з аморфними, дифузія є більш затрудненою.

### 10.1. Полімераналогічні перетворення

Найбільш детально вивчені полімераналогічні перетворення целюлози. Вивчення швидкості заміщення водню гідроксильних груп целюлози на дейтерій показало, що значна частина цих груп не реагує навіть у разі значного збільшення часу реакції. Сповільнення або зупинка реакції заміщення після того, як прореагувала тільки частина ланок, пояснюється тим, що:

Швидкість дифузії реагента в окремих ділянках волокна різна – деколи реагент зовсім не проникає в найбільш орієнтовані поляризовані області, в яких ОН-групи з'єднані водневими зв'язками.

Реакційна здатність первинних і вторинних гідроксильних груп різна, нерідко реакція зупиняється після того, як прореагували найбільш активні групи. [20]

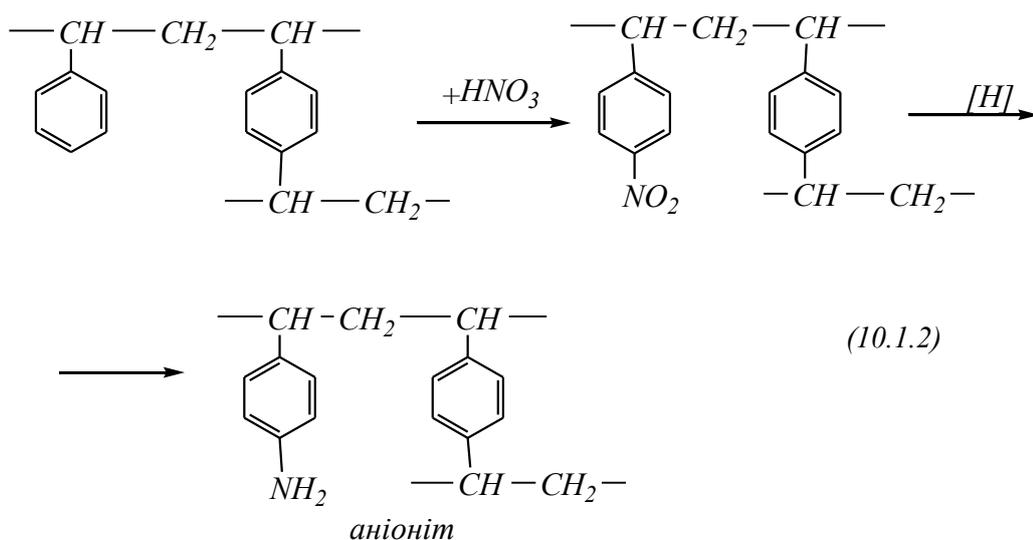
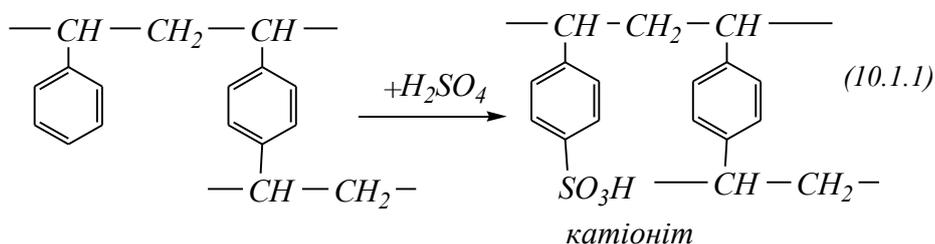
Під час етерифікації целюлози швидкість реакції більша від швидкості дифузії. Для покращення однорідності продуктів реакції необхідно зменшити різницю у швидкостях дифузії й самої реакції, тому намагаються прискорити дифузію або сповільнити хімічні перетворення.

Другий спосіб може бути частково здійснений за рахунок використання різної температурної залежності швидкості реакції й дифузії, однак зручніший і легкодоступний – перший.

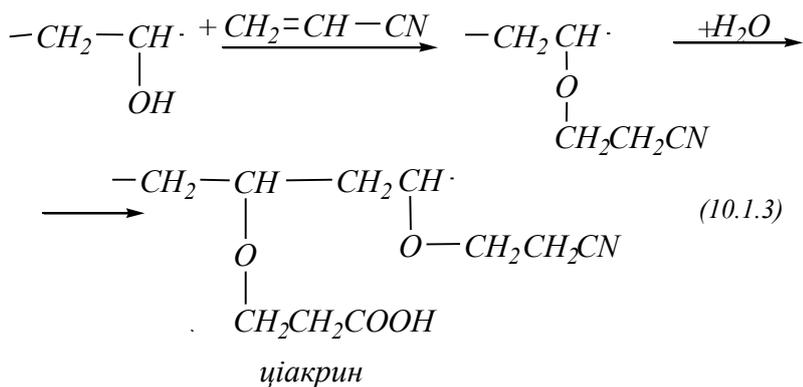
Для збільшення швидкості дифузії збільшують концентрацію етерифікуючого агента в реакційній суміші (швидкість дифузії пропорційна різниці концентрацій у двох фазах) або піддають целюлозу попередньому набуханню з метою ослаблення міжмолекулярної взаємодії.

У гомогенному середовищі, коли швидкість дифузії перестає бути лімітуючим фактором, одержують більш однорідні за хімічним складом ефіри, але має значення різна реакційна здатність первинних і вторинних гідроксильних груп.

Велике практичне значення мають полімераналогічні перетворення ряду синтетичних полімерів. Наприклад, велике практичне значення мають полімераналогічні перетворення співполімерів стиролу і дивінілбензолу з метою одержання іонітів:



Ціаноетилкові ефіри полівінілового спирту мають підвищену водостійкість, хорошу адгезію, у результаті гідролізу дають кислоти:



## 10.2. Хімічні реакції полімерів

У попередніх розділах були розглянуті полімеризаційні й поліконденсаційні методи синтезу полімерів. Крім них, для одержання нових полімерів використовується метод хімічної модифікації відомих полімерів, що включає такі реакції, як одержання складних і простих ефірів целюлози, гідроліз полівінілацетату, хлорування поліетилену, а також зшивання ненасичених складних поліефірів, 1,4-полідієнів-1,3 і полісілоксанів. Розглядові таких реакцій присвячений цей розділ, причому основна увага буде приділена реакціям, що знайшли практичне застосування. Не будуть обговорюватися різні реакції деструкції (хімічні, термічні, фотолітичні, радіаційні), що мають велике, але самостійне значення в хімії полімерів.

Полімери вступають у ті самі реакції, що й їхні низькомолекулярні гомологи. Ацетилювання гідроксильних груп целюлози протікає практично так само, як і ацетилювання етилового спирту; хлорування поліетилену підкоряється тим же закономірностям, що й хлорування гексану. Звичайно вважають, що реакційна здатність функціональних груп у полімері і низькомолекулярній сполучі однакова. Це вже знайома нам концепція незалежності реакційної здатності функціональних груп від розміру молекули, на якій заснований аналіз кінетики поліконденсації. Однак, можна навести багато прикладів реакцій, у яких швидкість і максимальний ступінь перетворення для функціональних груп полімерів істотно відрізняються від таких для відповідних гомологів низької молекулярної маси. Як правило, у реакціях полімерів швидкість і ступінь перетворення нижчі, хоча відомі й зворотні явища.

Залежність реакційної здатності функціональної групи від розміру молекули визначають певні фактори. [20]

Кристалічність. Під час проведення реакції в умовах, що сприяють збереженню кристалічної фази в полімері, реакційноздатні функціональні групи тільки аморфної частини полімеру. Функціональні групи в кристалічній фазі, як правило, недоступні хімічним реагентам, і реакція лімітується аморфними

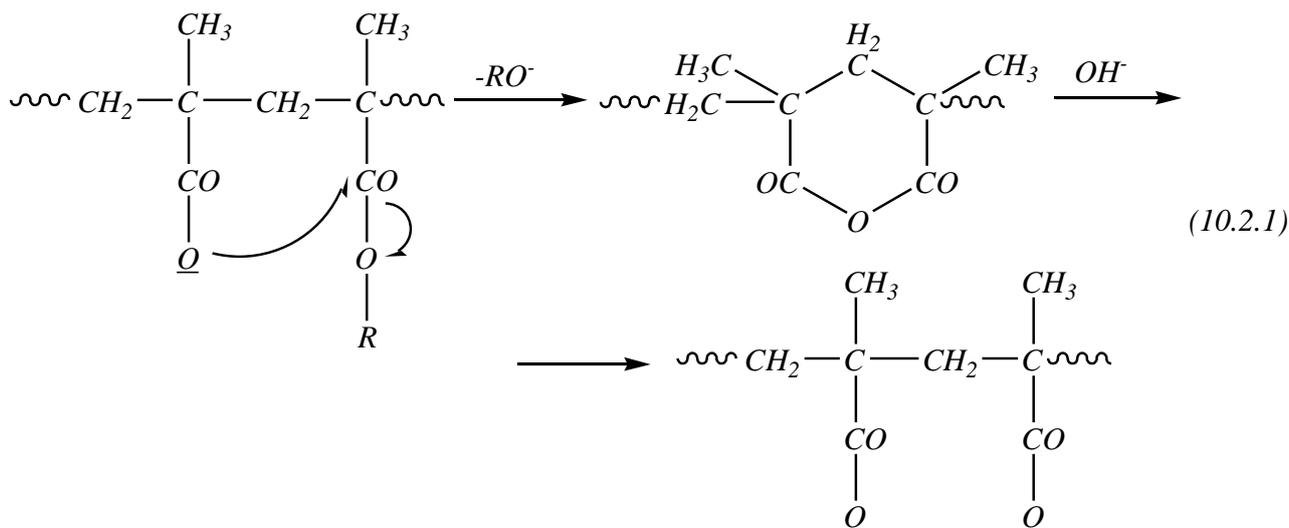
областями. Полімер і його низькомолекулярний гомолог реагують однаково за визначених температур у розчині відповідних розчинників.

Зміна розчинності. Аномальна поведіна іноді спостерігається в реакції з полімером у гомогенних умовах, що супроводжується зміною системи. У результаті реакції може виходити полімер, уже нерозчинний у реакційному середовищі або утворюючий дуже в'язку систему. У такому разі ступінь перетворення досягає деякої максимальної, граничної величини, причому з ростом ступеня завершеності реакції швидкість її може навіть зменшуватися. Деколи спостерігалось й підвищення швидкості реакції під час зменшення розчинності полімеру в ході процесу, що викликано специфічними особливостями визначених реакцій.

Ізоляція функціональних груп. Коли для реакції на полімері необхідна участь двох сусідніх функціональних груп, існує максимально можливий ступінь завершеності реакції, що визначається кількістю ізольованих одиничних функціональних груп між парами реагуючих груп. Цей ефект був уже розглянутий на прикладі таких реакцій, як дегідрохлорування полівінілхлориду й окиснення полівінілового спирту періодатами. Для нерівноважних реакцій розрахований максимальний ступінь перетворення складає 86,5 %, що добре погоджується з експериментально знайденими значеннями для багатьох систем. Для рівноважних реакцій ця величина стає вище, але час реакції, необхідний для її повного завершення, часто практично недосяжний.

Ефект сусідньої групи. На реакційну здатність функціональної групи може впливати сусідня з нею функціональна група. Деколи функціональна група, що прореагувала, змінює реакційну здатність сусідньої вільної функціональної групи. Такі ефекти зумовлені стеричними і/або електростатичними взаємодіями між сусідніми групами й можуть призводити як до уповільнення, так і до прискорення реакції. Так, у разі омилення ряду гомо- й співполіметакрилатів незабаром після початку реакції спостерігається автокаталітичний ефект. Слідом за первісним утворенням карбоксилатних аніонів гідроліз складних ефірних груп іде не в результаті атаки гідроксильної

групи, а під дією сусідніх карбоксилатних аніонів. Реакція іде через проміжне утворення циклічного ангідриду.



Підвищення швидкості реакції під впливом сусідньої групи, відоме за назвою анхімерне прискорення, виявляється, головним чином, тоді, коли можливе проміжне замикання 5- і 6-членних циклів. Такий ефект має місце й у низькомолекулярних біфункціональних сполуках, наприклад складних ефірах бурштинової кислоти. Відомі також негативні ефекти сусідньої групи. Знижені швидкості реакції й менш ніж 100% ступінь перетворення спостерігаються деколи внаслідок електростатичного відштовхування між хімічним агентом і реагуючою функціональною групою, коли вони мають однаковий заряд. Гідроліз поліметакриламідів у сильноосновних розчинах протікає не більше ніж на 70% унаслідок відштовхування гідроксильного іона карбоксилатним аніоном, коли метакриламідні фрагменти оточені гідролізованими групами.

Вплив сусідньої групи визначається не тільки природою функціональної групи й типом реакції, але й стереохімією сусідньої групи. Так, ізотактичний поліметилметакрилат гідролізується швидше синдіотактичного або атактичного полімеру. В ізотактичному полімері сусідні функціональні групи розташовані найбільш сприятливо з погляду їхньої взаємодії утворення проміжного циклічного ангідриду.

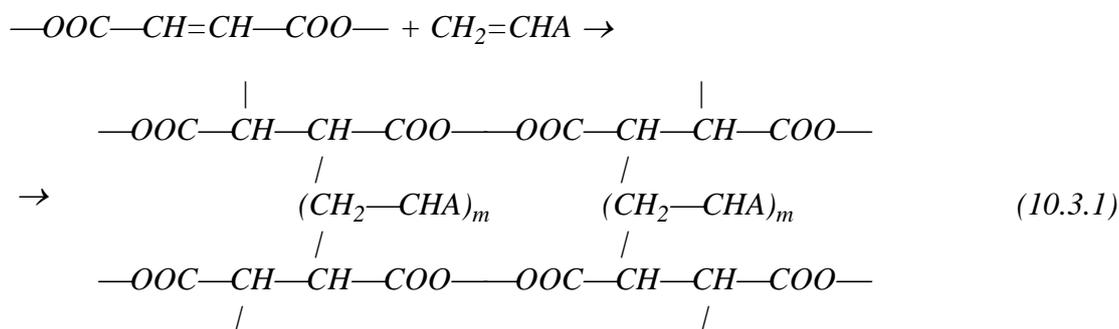
**Конформація макромолекул.** Реакційна здатність функціональної групи залежить також від конформації полімерних ланцюгів. Від того, яка форма

полімерного ланцюга (клубок або спіраль) і наскільки щільний або пухкий клубок, може залежати можливість атаки функціональної групи хімічним реагентом. Реалізація тих або інших конформацій залежить від стереохімії полімерних ланцюгів і природи розчинника, що застосовується в реакції.

**Зшивання.** Деякі реакції зшивання, наприклад ствердіння продуктів взаємодії діолів і епоксидів, уже були описані. У цьому розділі буде розглянуто ствердіння ненасичених складних полієфірів, зшивання 1,4-полідієнів-1,3, поліолефінів і полісилоксанів. Вивчення кінетики подібних процесів часто досить утруднене через нерозчинність кінцевого тривимірного продукту. Часто такі процеси йдуть зі зниженням швидкості в часі й з не дуже високим виходом.

### 10.3 Затвердження ненасичених складних полієфірів співполімеризацією

За своїми закономірностями ствердіння ненасичених складних полієфірів має багато загального зі зшиванням інших форполімерів. Низькомолекулярним полімером заповнюють потрібну форму й перетворюють його у тривимірну тверду речовину зшиванням. Ствердіння ненасичених складних полієфірів досягають співполімеризацією їх за подвійними зв'язками з такими ненасиченими мономерами, як стирол, метилметакрилат, вінілтолуол або діалілфталат.



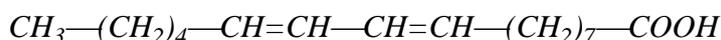
Механічні властивості зшитого полімеру залежать від кількості й довжини поперечних зв'язків. Останні, у свою чергу, визначаються природою мономера або, точніше, особливостями співполімеризації полієфіру й мономера. Так, у результаті співполімеризації полієфіру, що містить залишки

фумарової кислоти, зі стиролом утвориться більш твердий і міцний полімер, ніж у результаті співполімеризації з метилметакрилатом. У результаті співполімеризації поліфумарату зі стиролом утворюються більш регулярні співполімери, ніж у результаті взаємодії поліфумарату з метилметакрилатом ( $r_1 = 2,2$ ,  $r_2 = 0,062$  замість  $r_1 = 0,50$ ,  $r_2 = 1,05$ ). Зрештою метилметакрилат дає невелику кількість довгих поперечних зв'язків (значної Мм), тоді як у результаті співполімеризації зі стиролом утвориться велика кількість коротких поперечних зв'язків (невелика Мм).

Високощільні полімери виходять у разі використання як співмономера алільних з'єднань, що після полімеризації дають короткі поперечні зв'язки.

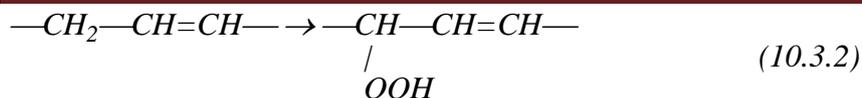
Цікаво порівняти результати ствердіння полімалеатів і поліфумаратів. Наведені відносні реакційні здатності свідчать про те, що подвійний зв'язок малеїнових фрагментів менш схильний до співполімеризації, ніж подвійний зв'язок фумаратів. З цих позицій ствердіння полімалеатів співполімеризації з неграничними мономерами повинне було б бути малоефективним. Однак оскільки під час утворення полієфіру має місце ізомеризація до глибоких ступенів перетворення (~90%) залишків малеїнової кислоти у фумарову, то ствердіння йде досить легко.

**Зшивання киснем.** Ненасичені складні полієфіри, що містять неграничні зв'язки в залишках жирної кислоти, наприклад олеїнової або лінолевої, називаються "алкідами".



Алкіди твердіють окиснюванням киснем повітря. Процес називається висиханням. Просочувальні склади й інші поверхневі покриття, засновані на жирних кислотах або їх гліцератах, зшиваються аналогічним шляхом.

Зшивання йде по-різному залежно від того, ізольовані (як в олеїновій кислоті) чи сполучені (як у лінолевій кислоті) подвійні зв'язки містять алкіди. Зшивання по ізольованих подвійних зв'язках іде через проміжне утворення алільного гідроперекису

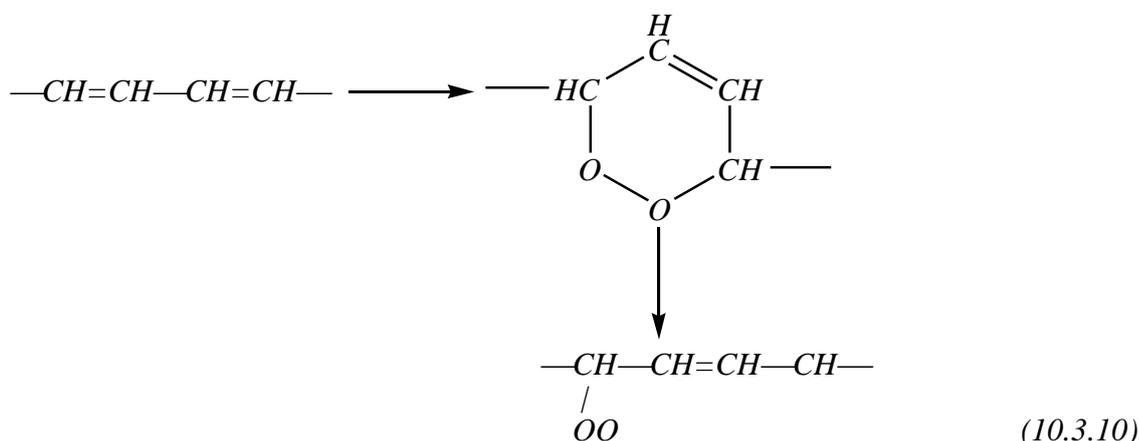


з подальшим розкладанням за схемою:



де  $\text{—OOH}$  і  $\text{—H}$  – окиснені й неокиснені форми макромолекул. Для підвищення швидкості ствердіння реакцію проводять у присутності каталізаторів – іонів металів (кобальту, марганцю, заліза, олова, цинку), що вводяться до складу солей карбонових кислот. Іони металів прискорюють розкладання гідроперекисів аналогічно тому, як це відбувається в окисно-відновних системах. Іони можуть також каталізувати утворення гідроперекисів. Відносні кількості вуглець-вуглецевих, простих ефірних і перекисних зшивань залежать від умов ствердіння.

Зшивання сполучених систем звичайно йде через проміжне утворення й розкладання циклічних перекисів на радикали, що дає ініціююче зшивання в результаті 1,4-полімеризації полімерних молекул.



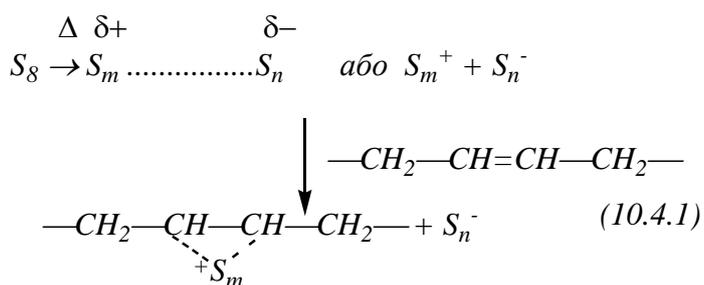
Зшивання еластомерів на основі дієнів-1,3, 1,4-полімери ізопрену, бутадієну й хлоропрену і ряд їх співполімерів (бутадієн-акрилонітрильний, бутадієн-стирольний, ізопренізобутиленовий) складають велику групу полімерів, які використовують як еластомери. Зшивання є повністю обов'язковою вимогою для одержання еластомерів, що володіють швидким і повним відновленням

розмірів після зняття напруги. У технології еластомерів процес зшивання називається вулканізацією. Вулканізацію таких гомополімерів дієнів-1,3 та їх співполімерів здійснюють за допомогою сірки, перекисів або іонізуючого опромінення. У промисловості для вулканізації таких полімерів застосовують практично тільки сірку.

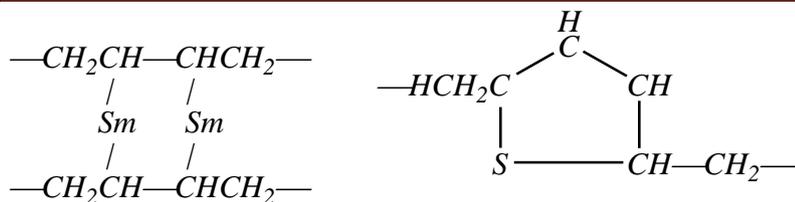
#### 10.4. Вулканізація сіркою

Хоча з часу відкриття Гудьєром 1839 року вулканізації каучуку сіркою пройшло вже більше ста років, механізм цієї реакції до кінця не зрозумілий. Раніше для неї пропонували вільнорадикальний механізм, але є експериментальні докази іонного шляху. Інгібітори радикальної дії не впливають на вулканізацію сіркою, у результаті дослідження зшитих систем методом електронного парамагнітного резонансу вільні радикали в них не виявлені. Разом із тим вулканізація сіркою прискорюється органічними кислотами, а також високополярними розчинниками. Іонний процес зшивання можна описати ланцюговою реакцією, що включає первісне утворення сульфонієвого іона у разі взаємодії полімеру з поляризованою сіркою або її іонною парою:

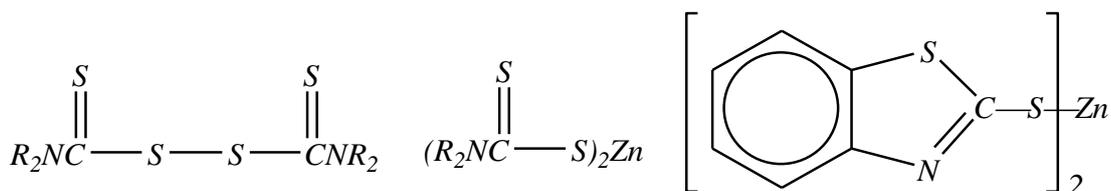
Сульфонієвий іон реагує з полімером із гідридним відщепленням (рівн. 10.4.2) або переносом протона (рівн. 10.4.3).







На практиці вулканізацію сіркою проводять у присутності різних добавок, що прискорюють процес і підвищують його ефективність. До таких добавок, названих прискорювачами, належать різні сірковмісні сполуки, наприклад тіурамсульфіди, дитіокарбамати і бензотіазоли, а також сполуки на зразок арилгуанідинів.



У разі застосування лише одних прискорювачів не досягається великого збільшення ефективності зшивання. Максимальний ефект має місце тільки з використанням у визначеному сполученні прискорювачів, оксидів металів і органічних кислот. Останні, звичайно, називають активаторами. Серед них найбільш поширені оксид цинку й стеаринова кислота. Аналіз зшитих полімерів показує, що під час вулканізації в присутності суміші активаторів і прискорювачів витрата сірки різко зменшується. Ефективність зшивання не перевищує в окремих випадках 2 атомів сірки на один мостиковий зв'язок. Більшість зшивок являють собою моно- або дисульфідні містки з дуже низьким змістом віцінальних і циклічних сульфідних груп. Незважаючи на очевидні переваги такої прискореної вулканізації, про механізм її відомо дуже мало.

### 10.5. Зшивання поліолефінів і полісилоксанів

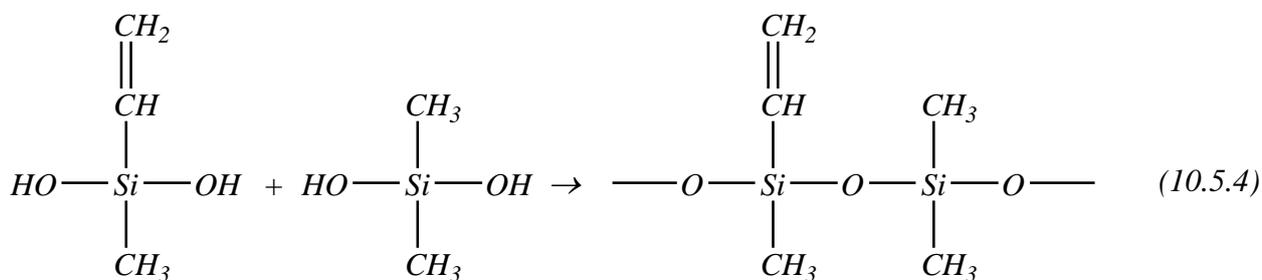
Зшивання поліетилену, співполімерів етилену й пропілену й полісилоксанів проводять шляхом змішування їх із перекисами, наприклад із перекисом дикумілу або дитретбутилу, з подальшим нагріванням такої суміші. Зшитий поліетилен залишається твердим матеріалом навіть за температур, за яких звичайний поліетилен плавиться й тече. Особливе значення зшивання має для одержання еластомерів з полісилоксанів і співполімерів етилену й

пропілену. Зшивання перекисами включає утворення полімерних вільних радикалів у результаті відщеплення водню радикалами, що утворюються в результаті розкладання перекису. Зшивання відбувається шляхом рекомбінації двох радикалів:



Максимальна ефективність зшивання в такому процесі складає одне зшивання на молекулу перекису, яка розклася, що значно менше ніж для полімеризації, де один радикал дає початок перетворенню великого числа молекул мономера. У дійсності ж ефективність зшивання часто буває нижча через різні побічні реакції ініціатора й полімерні радикали. Так, якщо полімерний радикал утвориться не поблизу іншого полімерного радикала, зшивання буде утруднене, бо процес іде в дуже в'язкій, твердій системі. Можливі також такі побічні реакції, як розриви ланцюга, відщеплення водню, з'єднання з радикалом ініціатора тощо. Поряд із високою вартістю перекисів усе це істотно знижує практичну цінність зшивання перекисами. [20]

Для підвищення ефективності зшивання перекисами можуть бути використані різні способи. Більш ефективного зшивання полісилоксанів можна досягти введенням невеликої кількості вінільних груп у звичайні полідиметилсилоксанові або поліфенілметилсилоксанові полімери, що досягається співполіконденсацією відповідних сполук з невеликими кількостями вінілметилсиланолу.



Зшивання перекисами такого співполімеру більш ефективно, ніж зшивання гомополімеру диметилсиланолу (табл. 10.1) [19]. Процес зводиться до ланцюгової реакції полімеризації бічних вінільних груп полісилоксанових ланцюгів.

Аналогічну модифікацію еластомерних співполімерів етилену й пропілену проводили шляхом синтезу потрійних співполімерів з невеликим вмістом незв'язаних дієнів, наприклад дициклопентадієну й гексадієну-1,4. Співполімери, що утворюються, містять вільні подвійні зв'язки, що також можна прискорено вулканізувати сіркою, аналогічно тому, як це робиться для 1,4-полідієнів-1,3.

Таблиця 10.1

Ефективність зшивання полідиметилсилоксану  
перекисом 2,4-дихлорбензоїлу [18]

Кількість вінільного сомономера, мол.%	Кількість зшивань на молекулу перекису, що розклалася, за концентрації перекису (%)	
	концентрація перекису 0,74	концентрація перекису 1,47
0,0	0,31	0,19
0,1	0,80	0,42
0,2	1,00	0,63

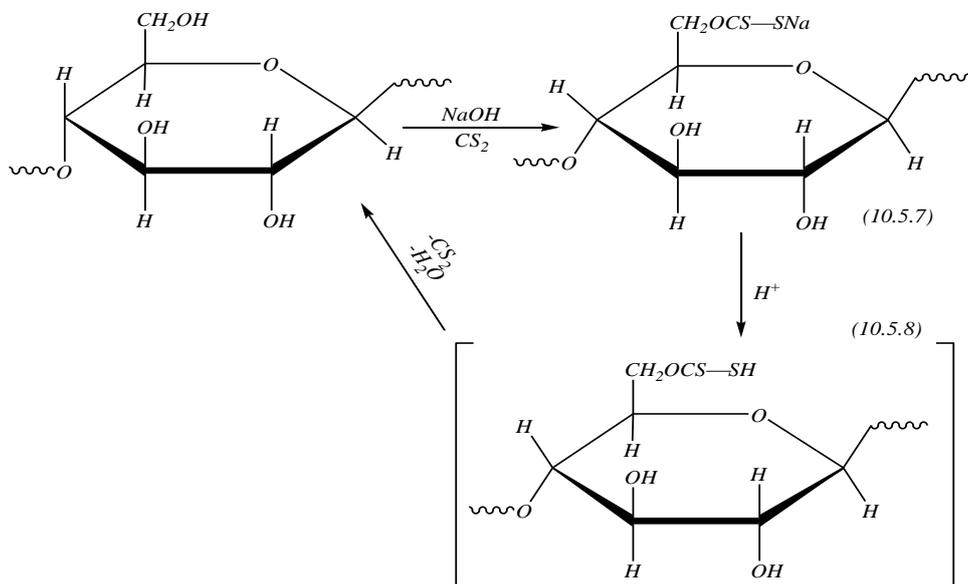
Для модифікації полімерів використовують і ряд інших реакцій зшивання. Тримеризацію еластомерів на основі співполімерів вініліденфториду й гексафторопропілену проводять нагріванням їх з діамінами й оксидами. Процес включає дегідрофторування з подальшим приєднанням діаміну і/або реакцією Дільса – Альдера.

Для зшивання поліуретанових еластомерів застосовують перекиси, діоли й діаміни. Для зменшення зминання целюлозні волокна зшивають шляхом взаємодії гідроксильних груп целюлози з диметилосечовиною, диметилолетиленсечовиною, сечовино- й меламіноформальдегідними форполімерами й іншими реагентами.



вільному вигляді в набряклому полімері, частина його витрачається на утворення алкоголятів целюлози.

Надлишок лугу віджимають і витримують масу протягом декількох днів для прискорення окисної деструкції ланцюгів до потрібного ступеня полімеризації. Потім лужну целюлозу обробляють сірководнем, перетворюючи в ксантогенат целюлози (рівн. 10.5.7). Як правило, ступінь ксантогенування целюлози в промисловості досить низький і складає приблизно 0,5 ксантогенатної групи на три гідроксильні групи. Це зумовлено тим, що реакція відбувається в гетерогенних умовах. Однак цього виявляється досить для додання целюлозі розчинності. Плівки й волокна одержують формуванням в'язкого лужного розчину ксантогенату целюлози у ванні із сірчаною кислотою. Сірчана кислота гідролізує ксантогенат до ксантогенової кислоти, яка, будучи хиткою, розкладається (без виділення) з регенерацією целюлози (рівн. 10.5.8), нерозчинної у водному середовищі. У результаті утвориться плівка або волокно целюлози. Увесь цей процес називається віскозним методом.



Деколи застосовують інший, мідно-аміачий метод. Він полягає в розчиненні целюлози в аміачному розчині оксиду міді. Розчинність целюлоза здобуває, очевидно, у результаті утворення комплексу між іоном міді й гідроксильних груп целюлози. Регенерацію целюлози проводять обробкою сформованого волокна або плівки кислотою або лугом.

**Утворення складних ефірів.** У промисловості виробляють ацетат, пропіонат, ацетопропіонат, ацетобутират і нітрат целюлози. Найбільш важливим з них дотепер залишається ацетат целюлози, що одержують ацилюванням целюлози оцтовою кислотою в присутності сильного кислотного каталізатора (звичайно,  $H_2SO_4$  або  $HClO_4$ ):



Рівновагу реакції зміщають управо, зв'язуючи воду оцтовим ангідридом (або хлористим ацетилом), що додається в реакційну суміш.

За властивостями діацетат целюлози часто буває кращим, ніж цілком ацильований продукт (триацетат). Прямий синтез діацетату не одержав широкого поширення, тому що через гетерогенність процесу утвориться суміш продуктів. Частина целюлозних ланцюгів може проацилюватися цілком, тоді як інші можуть бути зовсім непорушені. Тому діацетат одержують регульованим гідролізом триацетату. Триацетат розчинний у реакційній суміші, що забезпечує можливість одержання однорідного продукту. Регульований гідроліз триацетату проводять водою або розведеною оцтовою кислотою. При цьому утруднення, викликані гетерогенністю процесу етерифікації, удається перебороти шляхом гідролізу триацетату, але кінцевий продукт може бути неоднорідним за розподілом ацетильних груп між трьома можливими реакційноздатними положеннями в молекулі целюлози, з яких дві – вторинні гідроксильні групи, а третя – первинний гідроксил. Більш реакційноздатною є складноефірна група первинного спирту, тому під час гідролізу триацетату залишається переважно діацетат по вторинних гідроксилах.

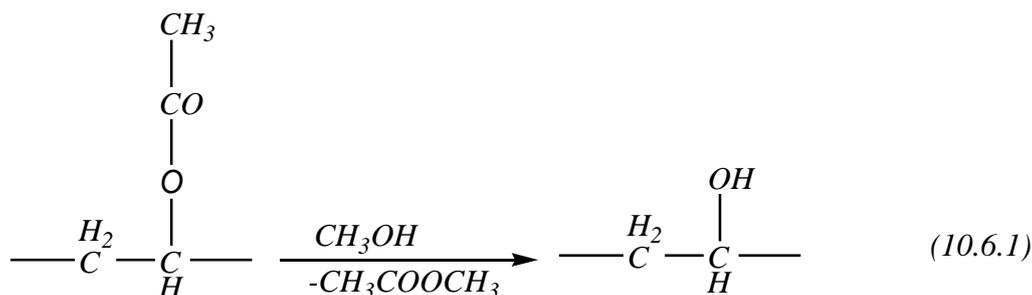
**Утворення простих ефірів.** Метиліві й етилові ефіри целюлози одержують взаємодією лужної целюлози з відповідним алкілгалогенідом:



## 10.6. Реакції для полівінілацетату

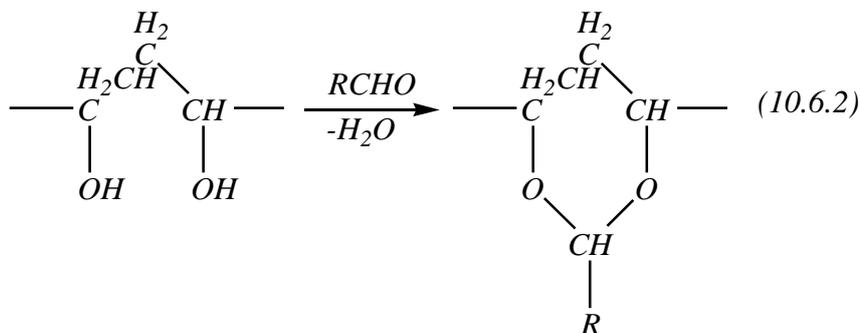
З полівінілацетату, на основі якого виготовляють пластмаси, одержують два полімери, які не можна синтезувати безпосередньо з мономерів, тому що

останні невідомі. Один із них – полівініловий спирт – утвориться в результаті алкоголізу полівінілацетату метанолом або етанолом.



Швидкість реакції підвищують кислоти, при чому перевага віддається органічним кислотам, у присутності яких реакція йде з більшою швидкістю й відсутні побічні процеси.

У результаті взаємодії полівінілового спирту з альдегідом утвориться полівінілацеталь.



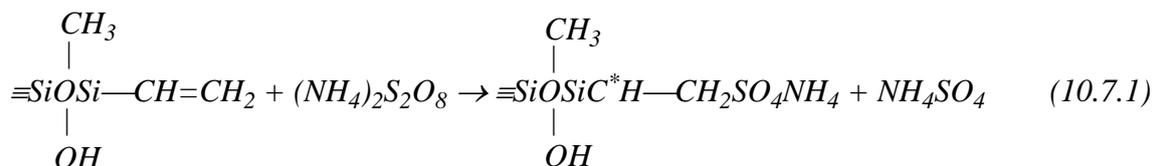
Реакцію, звичайно, проводять у водному розчині в присутності кислого каталізатора. Утворення ацеталю не йде з кількісним виходом унаслідок утворення ізольованих одиничних гідроксильних груп між ацетальними циклами. Найбільш важливими представниками цього класу полімерів є формаль і бутираль (R= -H і -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> відповідно).

### 10.7. Привиті полімери

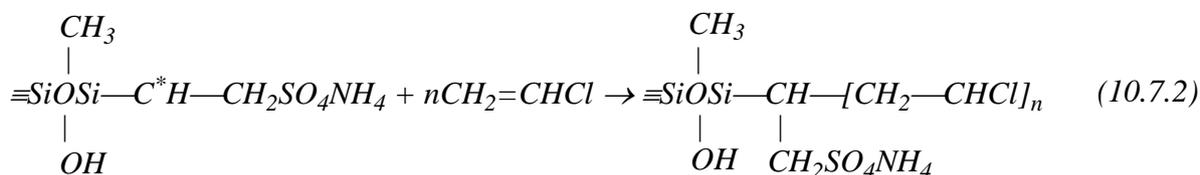
Процес привитої полімеризації вінілхлориду на поверхні кремнеземів, що містять активні групи, у присутності ініціаторів був досліджений авторами в режимах емульсійної й газофазної полімеризації ВХ [11].

Механізм взаємодії-прививки ВХ до вінільних груп метилвінілаеросилу-МВА в присутності ініціатора-персульфату амонію в процесі полімеризації ВХ можна подати за такою схемою.

Ініціювання:



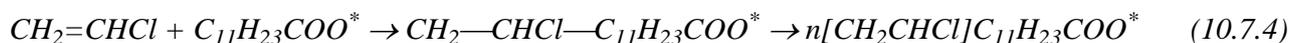
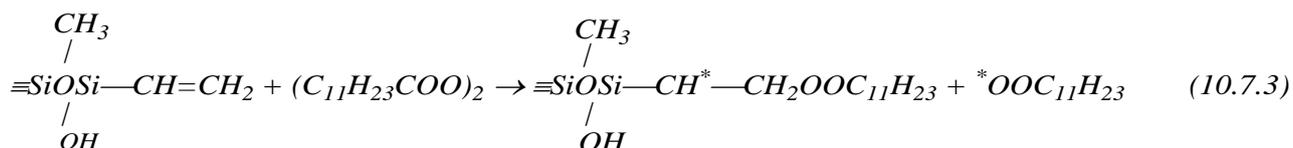
Привита полімеризація ВХ на МВА:



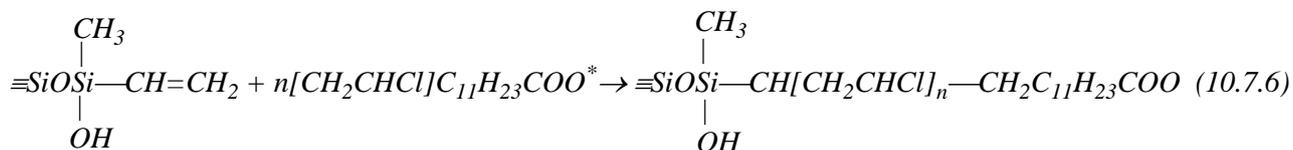
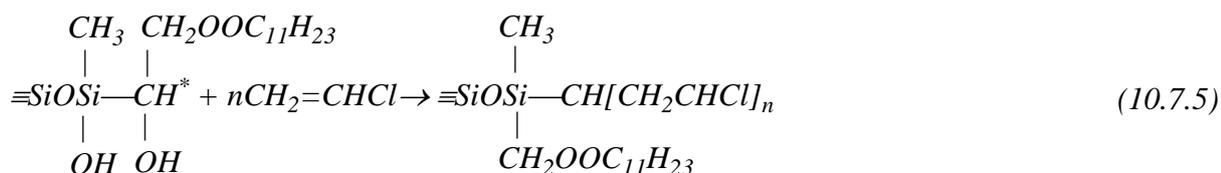
Привита полімеризація ВХ із газової й рідкої фази на поверхні МВА в присутності перекису лаурилу приводить до одержання більш розгалуженого полімеру й гомополімеру ПВХ.

Механізм полімеризації можна подати схемою:

Ініціювання:



Привита полімеризація ВХ на МВА:



Таким чином, прививка ПВХ на поверхні МВА з пероксидом лаурилу може проходити за двома механізмами: шляхом розкриття ненасичених вінільних груп на поверхні аеросилу під час ініціювання, а також передачі ланцюга макрорадикала ПВХ на поверхню МВА.

У результаті проведених досліджень було показано, що в результаті введення наповнювача (МВА) у мономер (ВХ) на стадії емульсійної

полімеризації можна у 2–3 рази збільшити вміст наповнювачів у отриманому ПВХ (рис.10.1), порівняно з механічним змішуванням компонентів. При цьому стабільність латексу ПВХ не погіршується, а збільшення в'язкості можна знизити введенням додаткової кількості емульгатора. Це явище зв'язане з тим, що під час полімеризаційного наповнення частинки кремнезему-МВА розміром ( $d_{\text{сер}} = 0,02$  мкм) входять у латексні частинки, каплі ВХ і надмолекулярні утворення глобули ПВХ ( $d_{\text{сер}} = 1$  мкм), які формуються в процесі емульсійної полімеризації ВХ. Тому введення до 30% МВА мало впливає на характеристики латексу ПВХ (рис. 10.1, крива 2). У разі механічного змішування латексу ПВХ і МВА частинки наповнювача розміщуються на границі розподілу фаз, адсорбційно взаємодіючи з інгредієнтами латексу й спричиняють загущення, дестабілізацію й коагуляцію латексу ПВХ уже за невеликих кількостей наповнювача (10–15%) (рис.10.1, крива 1).

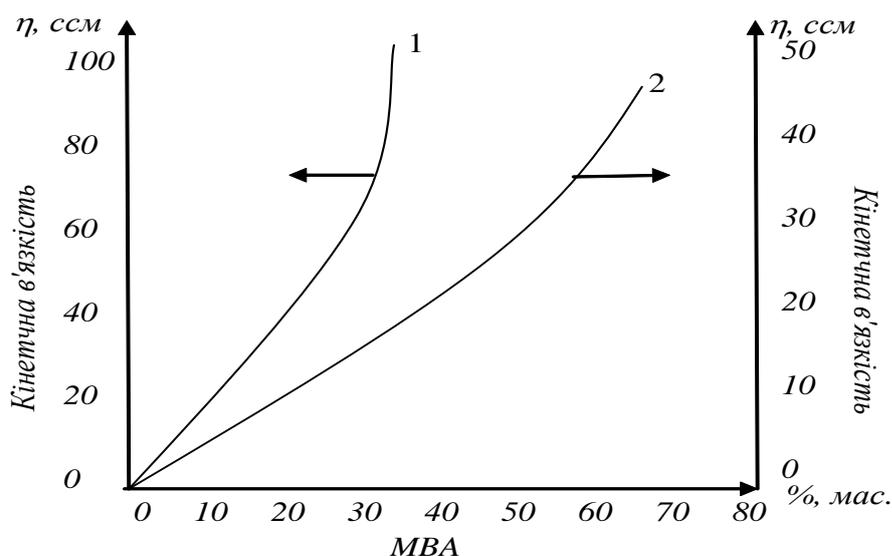


Рис. 10.1 Залежність кінетичної в'язкості  $\eta$  латексу ПВХ від процентного вмісту наповнювача: 1-механічна суміш латексу ПВХ і МВА; 2-суміш латексу ПВХ, отримана в результаті полімеризації ВХ у присутності наповнювача, метилвінілаеросилу-МВА

Кінетику емульсійного процесу привитої полімеризації ВХ на поверхні МВА досліджували залежно від кількості введеного перед полімеризацією наповнювача – МВА. Кінетичні параметри цього процесу подані в таблиці 1. Для порівняння були розраховані кінетичні параметри емульсійної полімеризації ВХ без наповнювача. Як видно, введення 5–15 % МВА збільшує

швидкість привитої полімеризації ВХ порівняно з гомополімеризацією ВХ без наповнювача.

Зміна швидкості полімеризації ВХ у присутності МВА пов'язана з розміщенням частинок кремнезему в краплях мономера й міцелах ( $\alpha_{\text{ср}}=0,1-0,8$  мкм) і закріпленням, прививкою утворених макрорадикалів на поверхні МВА, у результаті передачі ланцюга на наповнювач і збільшення кількості активних центрів.

Таблиця 10.2.

Кінетичні параметри емульсійної полімеризації ВХ у присутності МВА\*

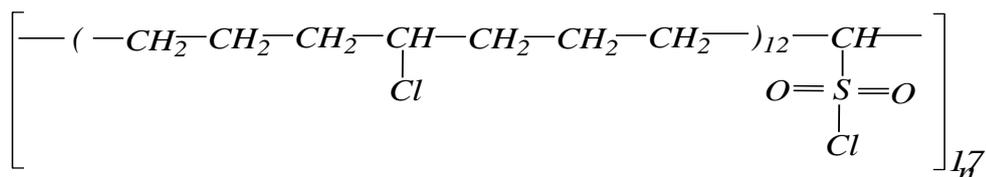
Вміст МВА, %	Порядок реакції по ВХ	Константа швидкості полімеризації ВХ за різних температур ( $\times 10^3$ , л/моль $\cdot$ хв)				$W_{\text{МВА}\backslash\text{ПВХ}}$ Швидкість ініціювання	Енергія активації (кДж/мол)
		54	57	62	68		
		0	1	0,55	0,68		
5	0,4	1,0	1,3	1,72	1,98	1,79	85
10	0,5	0,75	0,91	1,18	1,32	1,19	87
15	0,6	0,66	0,86	1,12	1,23	1,107	100
20	0,4	0,69	0,93	1,09	1,32	0,95	100
30	0,1	0,72	0,98	1,21	1,42	0,89	102
60	0,0	0,66	0,87	1,02	1,21	0,78	100

концентрація емульгатора (Е-30) = 4,75%, ініціатора  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  = 0,03%; водний модуль  $\text{H}_2\text{O}:\text{ВХ} = 1:1$ .

У такому разі процес полімеризації протікає на поверхні частинок МВА, які є центрами полімеризації, як це має місце під час введення в середовище затравочного латексу, при цьому трохи понижується енергія активації процесу. Збільшення вмісту МВА вище 5–15% зв'язане з переходом надлишку наповнювача з дисперсної фази-ВХ у дисперсне середовище – воду, у кінцевому результаті зменшує діючу концентрацію ініціатора й емульгатора в результаті адсорбції їх на поверхні МВА, що знижує швидкість ініціювання й дестабілізує систему.

Таким чином, спосіб привитої полімеризації дає можливість одержувати різноманітні полімерні композиційні матеріали з неорганічною складовою, що розширює сферу використання різних ВМС і надає їм покращені різноманітні фізико-механічні властивості, термостійкість і хімічну стабільність та інші спеціальні властивості.

### 10.7.1 Хлорсульфований поліетилен $[C_{85}H_{157}Cl_{13}O_2S]_{17}$



(ХСПЕ, хайпалон, поліетилен хлорсульфований)

Однорідна каучукоподібна маса у вигляді гранул 3-5 мм від білого до світло-сірого або жовтого кольору, без запаху. Хлорсульфований поліетилен марок А, Б, П, С, Л, Ж виготовляють на основі поліетилену високого тиску, ХСПЕ-40 - на основі поліетилену низького тиску.[21]

#### Основні властивості

Фізичні властивості\*

Молекулярна маса 20 000-30000

ХСПЕ-А    ХСПЕ-40

Вміст, %

хлору .....	27,5	34,6
сірки .....	1,54	1,04
Густина, кг/м <sup>3</sup> .....	1120	1170
Температура, °С		
Пом'якшення .....	-29	-32
початку розкладання .....	158	156
Насипна густина, кг/м <sup>3</sup> .....	420-520	470-570
Характеристична в'язкість у ССl <sub>4</sub> за 25 °С .....	0,58	1,18
Розчинність у ССl <sub>4</sub> , % .....	99,6	99,7
Теплопровідність, Вт/(м К) .....	0,113*	-
Електрична міцність, кВ/мм .....	16-24	-

Питомий об'ємний електричний опір, Ом · м..	1 · 10 <sup>12</sup>	-
Тангенс кута діелектричних втрат за 1 кГц ...	0,025	-
Діелектрична проникність за 1 кГц .....	5-7	-
Коефіцієнт лінійного розширення .....	,3 · 10 <sup>-4</sup>	-

Ненаповнена суміш

Пластоеластичні й фізико-механічні властивості невулканізованих полімерів

Пластичність, од .....	0,43	0,38
Еластичне відновлення, мм .....	1,28	0,96
Твердість за Дефо, од .....	620	7 40
Відновлюваність, мм .....	1,8	1,2
В'язкість за Муні при 100 °С, ML-4, од .....	37	55
Руйнівне напруження під час розтягування, Мпа...	3,33	4,71
Відносне подовження, % .....	1950	1980

Фізико-механічні властивості стандартних

вулканізаторів (вулканізація 30 хв за 143±1 °С

і 10,8±0,5 МПа)

Температура крихкості, °С .....	-60	-59
Опір розриву, МПа .....	21,9	27,1
Модуль за 200%-ного подовження, МПа .....	9,4	6,6
Відносне подовження, % .....	480	575
Залишкове подовження, % .....	17	30
Опір раздирання, МПа .....	4,7	7,0
Твердість за Шором, од .....	72	74
Твердість за ТШР		
за 20°С.....	10,2	11,2
за 100°С.....	7,3	7,8
Еластичність за відскоком, % .....		
За 20°С .....	24	18
за 100°С .....	54	55

ХСПЕ-А отриманий з поліетилену високого тиску марки П-2020Т з

іρ = 2,1 г/10 хв;

ХСПЕ-40 отриманий з поліетилену низького тиску марки 20901 з

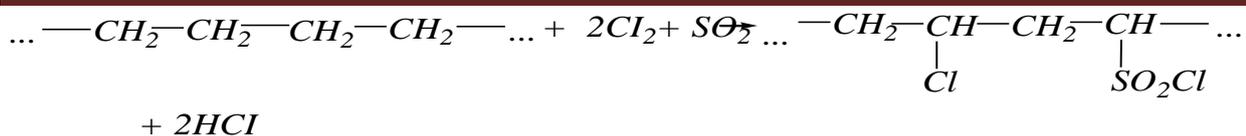
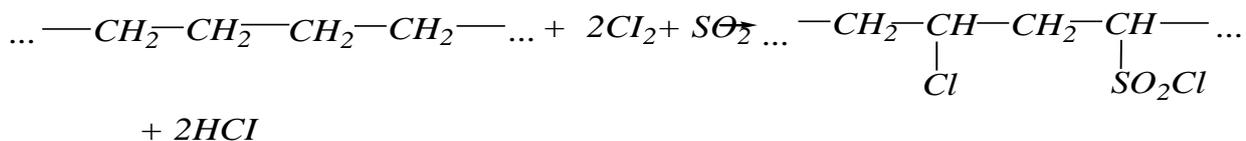
$\rho = 3,2$  г/10 хв.

**Хімічна стійкість.** Хлорсульфований поліетилен інертний до дії більшості агресивних рідин - концентрованих мінеральних кислот (азотної, хромової, 85 %-ної фосфорної й 95%-ної сірчаної), лугів, розчинів солей. Перевершує за стійкістю до окислювачів, озону, кисню, морської води і дії світлопогоди всі відомі каучуки. Вулканізати хлорсульфованого поліетилену високостійкі до дії мінеральних і рослинних олій, мікроорганізмів, агентів, що сильно окисляють, хлору й двоокису хлору (до 66%), розчинів хлору, насичених розчинів хлорного заліза й хлористого олова, пероксиду водню 50%-ного (до 100°C), гіпохлориту натрію, хлористого водню, травильних розчинів, перевершує всі відомі еластомери за стійкістю до зріджених фреонів. Вулканізати нестійкі до ароматичних і хлорованих вуглеводнів, оцтової кислоти, дихлорбутану, азотної кислоти, що димить, перхлоретилену, ксилолу, бензину.

**Розчинність.** Хлорсульфований поліетилен добре розчинний в ароматичних (бензолі і його гомологах) і хлорованих вуглеводнях (чотирихлористому вуглеці, хлороформі, хлорбензолі, ди-, три- і тетрахлоретані, тетрахлоретилені), погано розчинний у кетонах і складних ефірах, циклічних простих ефірах, циклічних вуглеводнях, нерозчинний у воді, кислотах і спиртах, гліколях, мінеральних і рослинних оліях. Вологовбирання за 30 діб 0,3-0,5%, сліди вологи в невулканізованому хлорсульфованому поліетилені викликають небажану передчасну вулканізацію.

**Пожежонебезпечні і токсичні властивості.** Хлорсульфований поліетилен не є вибухонебезпечним, не займається і не токсичний; горить у відкритому полум'ї.

**Методи синтезу.** Хлорування й одночасне сульфохлорування розчину поліетилену газоподібними хлором і сірчистим ангідридом у хлорвмісному розчиннику за температури 70-75°C та ініціюванні реакції хімічними ініціаторами вільнонорадикальної полімеризації (у промисловості – азобісізобутиронітрил),  $\gamma$ - або ультрафіолетовим випромінюванням за вільнонорадикальним ланцюговим механізмом:

**Лабораторний метод добування.**

Сульфохлорування газоподібними хлором і сірчистим ангідридом поліетилену високого тиску проводять у чотирьохлористому вуглеці за температури 70-75°C, а поліетилену низького тиску – у хлорбензолі за 110-120°C. Установка складається з реакційної чотиригорлої колби, оснащеної мішалкою, зворотнім холодильником, гільзою для термометра й барботером для подачі хлору й сірчистого ангідриду, двома реометрами для контролю витрати газів, лужного стовпчика для поглинання вихідних газів. Колбу підігрівають на бані з силіксовою олією, температуру регулюють за допомогою контактного термометра.

У реакційну колбу завантажують розчинник і поліетилен у співвідношенні, необхідному для одержання 4%-ного розчину. Розчинення ведеться за безперервного перемішування протягом 5-6 год. Перед сульфохлоруванням через реакційну посудину продувають азот протягом 15 хв для видалення розчиненого кисню і додають ініціатор – 0,5% (від маси полімеру) азобісізобутиронітрилу - порофору. Швидкість подачі хлору і сірчистого ангідриду розраховують так, щоб за 5-6 год у поліетилен високого тиску було введено 27-29% хлору і 1,3-1,9% сірки, а в поліетилен низького тиску – 32-37% хлору і 0,8-1,2% сірки.

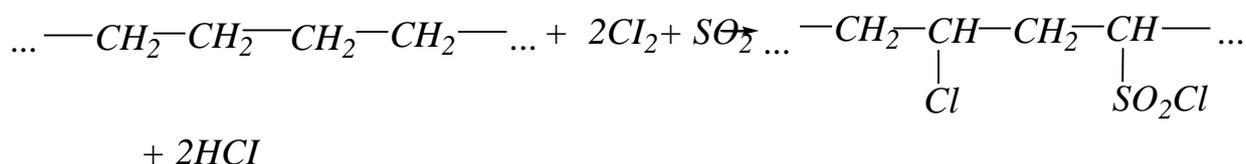
Після закінчення сульфохлорування відбирають пробу на аналіз хлору (за методом Шенігера) і сірки. У разі невідповідності результатів аналізу розрахованій кількості проводять дехлорування або дехлорсульфування поліетилену. Після досягнення необхідних результатів кислі гази видаляються з розчину азотом до одержання нейтрального середовища, яке визначають індикаторним папером. Для виділення хлорсульфованого поліетилену розчин

охолоджують до кімнатної температури й осаджують полімер дворазовим об'ємом етилового спирту.

Осадження полімеру водяною парою проводять у приладі, аналогічному приладу для перегонки з водяною парою. Стабілізований розчин хлорсульфованого поліетилену через крапельну лійку додають у колбу з киплячою водою, в яку подають пару з пароутворювача. Азеотропна суміш чотирихлористий вуглець – вода відганяється в приймач.

Сушать віджятий хлорсульфований поліетилен у вакуум-сушильній шафі за температури 50-60°C протягом 20-24 год до вмісту летких  $\leq 0,8\%$  (вміст вологи допустимий  $\leq 0,3\%$ ). Вихід продукту близький до розрахункового.

Промислове виробництво хлорсульфованого поліетилену



Для одержання хлорсульфованого поліетилену використовують метод сульфохлорування газоподібним хлором і сірчистим ангідридом розчину полімеру у хлорвмісному розчиннику в присутності азобісізобутиронітрилу – 0,5% від маси полімеру. Полімер виділяють із розчину відгонкою розчинника з гарячою водою або парою у вигляді азеотропної суміші.

Процес складається з таких основних стадій:

- 1) приготування розчину поліетилену в чотирихлористому вуглеці;
- 2) хлорування і одночасне сульфохлорування полімеру;
- 3) стабілізація і виділення хлорсульфованого поліетилену з розчину;
- 4) сушіння готового продукту.

**Хімічні властивості хлорсульфованого поліетилену.** Хлорсульфований поліетилен має високу реакційну здатність, що визначається наявністю рухливих атомів хлору, розташованих у сульфохлоридній групі ( $-SO_2Cl$ ) і в ланцюзі полімеру в  $\beta$ -положенні до цієї групи. Найбільш важливе практичне значення мають реакції, що призводять до структурування (зшивання) полімеру. Змінюючи число введених у поліетилен  $-SO_2Cl$ -груп й атомів хлору,

а також проводячи реакції взаємодії з рядом хімічних сполук, можна в широких межах змінювати фізико-хімічні й фізико-механічні властивості полімеру, одержувати полімери з новими цінними властивостями.

1. Хлорування. Під час введення в полімер до 45% хлору утворюються продукти, що володіють властивостями еластомерів, тверді шкіроподібні полімери виходять під час введення хлору до 58% і крихкі склоподібні під час введення хлору до 73%.

2. Блок- і прищеплена співполімеризація хлорсульфованого поліетилену з мономерами, що полімеризуються такими, як стирол, хлорстирол, вініл- і вініліденхлорид, метилметакрилат, дихлорбутадиєн, акрилонітрил та ін., у присутності ініціаторів радикального типу веде до утворення співполімерів, які володіють цінними технічними властивостями.

3. Дегідрохлорування. Невулканізований хлорсульфований поліетилен високостабільний і не розкладається під час зберігання більше року навіть у жаркому і вологому кліматі. Тривале нагрівання продукту за більш високих температур (130-150°C) викликає розкладання частини  $-SO_2Cl$ -груп. Вище 160°C іде помітна деструкція з виділенням  $SO_2$  і  $HCl$ . Розкладання полімеру прискорюється в присутності солей важких металів, каталізаторів Фріделя-Крафтса, кисню й деяких перекисів. Інгібіторами процесу деструкції є стеарати кальцію, барію, магнію, деякі амінні і фенольні антиоксиданти, епоксидні смоли.

Енергія активації термічного відщиплення  $SO_2$  і  $HCl$  від макромолекули хлорсульфованого поліетилену дорівнює 54,5 кДж/моль (13,0 ккал/моль) і енергія активації окислення 73,7 кДж/моль (17,6 ккал/моль). За термічної деструкції хлорсульфованого поліетилену йде також процес відщиплення хлору, що перебуває в  $\beta$ -положенні до  $-SO_2Cl$ -груп і при третинних атомах вуглецю. Результатом розкладання  $-SO_2Cl$ -груп і відщиплення хлористого водню є утворення в ланцюзі полімеру подвійних зв'язків.

Міжмолекулярне дегідрохлорування – відщиплення хлору від одного ланцюга й водню від іншого – веде до зшивання ланцюгів полімеру.

4. Гідроліз. У присутності вологи, особливо під час нагрівання,  $-\text{SO}_2\text{Cl}$ -групи гідролізуються з утворенням хімічно активних груп  $-\text{SO}_2\text{OH}$ .

5. Окислення. Швидкість окислення хлорсульфованого поліетилену значно вища, ніж у поліетилену, з якого він отриманий. Зі збільшенням ступеня окислення полімеру зростає число карбонільних груп, зменшується число  $-\text{SO}_2\text{Cl}$ -груп і зв'язків  $\text{C}-\text{Cl}$  й утворюються подвійні зв'язки.

6. Вулканізація. Зшивання макромолекул хлорсульфованого поліетилену з утворенням поперечних зв'язків може бути здійснено різними способами.

Приєднання сірки по подвійних зв'язках, що утворюються під час дегідрохлорування полімеру, в присутності прискорювача вулканізації призводить до зшивання ланцюгів за рахунок утворення сірчаних містків.

Зшивання гідролізованого полімеру оксидами металів (в основному оксидами магнію або свинцю) здійснюється у дві стадії: спочатку в присутності вологи і під час нагрівання йде гідроліз  $-\text{SO}_2\text{Cl}$ -груп з утворенням груп  $-\text{SO}_2\text{OH}$ , які потім реагують із оксидами металів, утворюючи поперечні зв'язки між макромолекулами. Зшивання гідролізованого хлорсульфованого поліетилену може здійснюватися металоорганічними сполуками, наприклад дибутилоксидом олова.

Під час взаємодії  $-\text{SO}_2\text{Cl}$ - груп хлорсульфованого поліетилену з одноатомними спиртами в присутності оксиду магнію утворюються ефіри сульфонових кислот, під час взаємодії яких з хлористим магнієм утворюються поперечні зв'язки. Під час взаємодії ж з багатоатомними спиртами, наприклад, з пентаеритритом, сорбітом і т.д. у присутності оксиду магнію виходять поперечні зв'язки складноефірного типу. Взаємодія сульфохлоридних груп хлорсульфованого поліетилену з епоксидними смолами також веде до утворення поперечних зв'язків у полімері.

З наведених способів вулканізації хлорсульфованого поліетилену в промисловості для одержання високоякісних вулканізаторів застосовують наступні структуруючі системи:

- 1) окисли або солі свинцю чи магнію з органічними прискорювачами вулканізації;

- 2) пентаеритрит з невеликою кількістю окису магнію й органічних прискорювачів;
- 3) епоксидні смоли з органічними прискорювачами.

У промислових умовах вулканізацію ведуть за 120- 160°C і тиску 0,3-10,0 МПа.

**Області застосування хлорсульфованого поліетилену.** Основні області застосування хлорсульфованого поліетилену— виробництво виробів гумово-технічної промисловості, кабельної і електротехнічної промисловості, антикорозійних покриттів, виробництво лакофарбових і захисних покриттів (для залізобетону, дахів промислових будівель), а також у промисловості нових будівельних матеріалів, автомобільній, шинній, авіаційній, текстильній та ін.

Хлорсульфований поліетилен є вулканізуючим еластомером і використовується в основному в композиціях з наповнювачами, барвниками і затверджувачами (вулканізуючими) агентами.

В гумово-технічній і шинній промисловості застосовується для отримання пресованих, формованих виробів: прокладок, ущільнювачів, рукавів і шлангів для транспортування агресивних рідин і пари, транспортерних стрічок для агресивних матеріалів, білих боковин для шин, для виготовлення їздових, варочних камер і діафрагм, захисних рукавиць, герметиків, що самовулканізуються, клеїв, адгезивів, виробів для побутового призначення і харчової промисловості, спортивних товарів, губчастих виробів, для покриття тканин.

У кабельній і електро-технічній промисловості — для виготовлення електроізоляції і оболонок дротів і кабелів, у тому числі суднових кабелів, деталей озонних генераторів.

В антикорозійній техніці — для обкладання ємностей і футеровки резервуарів і захисту апаратури хімічних виробництв, зокрема, для гальванопластичних ванн, трубопроводів, у покриттях деталей насосів для агресивних рідин, обкладання валів паперовиготовлювальних машин, покриття дна резервуарів для стічних вод і морської води.

Хлорсульфований поліетилен у вигляді дисперсій в органічних розчинниках використовується у виробництві покриттів і фарб для металів, гуми, дерева, залізобетону і будівельних конструкцій (наприклад, фарби для кораблів, морських споруд), м'яких дахів і безрулонних покрівельних покриттів. Покриття, фарби, лаки і емалі з хлорсульфованого поліетилену перевершують подібні матеріали з інших полімерів за кольоро-, тепло- і корозійною стійкістю, еластичністю, озоностійкістю і стійкістю до дії кліматичних умов.

У промисловості нових будівельних матеріалів хлорсульфований поліетилен застосовується для виготовлення вогнекорозійностійких плиток для підлог хімічних виробництв, ущільнення швів і герметизації будівель, а в автомобільній промисловості — для ущільнювачів дверей і автомобільного скла, наконечників свічок запалювання, оббивки сидінь, ізоляції кабелів первинного електричного ланцюга. Хлорсульфований поліетилен використовується також для просочення і прогумовування тканин (для відкидного верху автомобілів тощо) і у взуттєвій промисловості (виготовлення стінок і низу взуття). Додавання його до інших еластомерів поліпшує їх опір старінню, вогне-, тепло- і корозійну стійкість кінцевих композицій, а також модулі, твердість вулканізаторів, опір стиранню та їх динамічну витривалість.

З тих марок хлорсульфованого поліетилену, що випускає промисловість, марки А і Б застосовують в основному в гумовій і кабельній промисловості; марка П використовується споживачами, що не пред'являють високих вимог до фізико-механічних властивостей; марка Л — для виробів побутового призначення; марка С — у промисловості нових будівельних матеріалів; марка Ж — для виготовлення лакофарбових матеріалів і для захисту будівельних конструкцій; марки ХСПЕ-40 — для кабельної промисловості.

#### Масштаби виробництва хлорсульфованого поліетилену

За кордоном хлорсульфований поліетилен виробляють, головним чином, у США методом сульфохлорування поліетилену високого і низького тиску в розчинниках. Виготовляють 8 марок з торговою назвою хайпалон-20, 30, 40, 40S, 4085, 45, 48, 48S.



Вологопоглинання через 7 діб за температури 20 °С складає 1 г/м<sup>2</sup>.

Хлорований полівінілхлорид важкогорючий, не вибухонебезпечний і не токсичний продукт. Пил хлорованого полівінілхлориду у разі вдихання може викликати слабовиражену загальнотоксичну дію. ГДК пилу в повітрі робочої зони виробничих приміщень 6 мг/м<sup>3</sup>.

Методи синтезу хлорованого полівінілхлориду

1. Хлорування розчину полівінілхлориду в хлорвмісному розчиннику (наприклад, у дихлоретані, тетрахлоретані, хлорбензолі) за температури 80–110°C у присутності ініціаторів радикального типу або термічним методом:



2. Хлорування суспензії полівінілхлориду у воді або хлорвмісному вуглеводні (наприклад, у чотирехлористому вуглеці) або їх сумішах за 60–80°C у присутності ініціаторів або без них:



3. Хлорування сухого порошку полівінілхлориду газоподібним хлором за температури 80–110 °С у стаціонарному або псевдозрідженому стані.

Хлорований полівінілхлорид одержують хлоруванням полівінілхлориду в розчині (або суспензії) органічного розчинника:



Гомогенне хлорування. У тригорлу колбу місткістю 0,5 л, оснащену мішалкою і зворотним холодильником, завантажують 50 г полівінілхлориду (показник Kw = 60–64) і заливають 300 мл чистого і сухого тетрахлоретану. За температури 70–80°C і працюючій мішалці розчиняють полівінілхлорид. Після розчинення по барботеру в колбу подають 100–150 мл/хв хлору. В реакційній масі за допомогою бані підтримується температура 90 – 100°C.

Гази, що виходять з колби, містять хлористий водень, пари тетрахлоретану і хлор, що не прореагував; вони проходять зворотний холодильник і поступають у поглинальні склянки з водою і розчином лугу. Для прискорення процесу хлорування в колбу вводять азобісізобутиронітрил по 0,01 г кожні 30 хв.

Кінець хлорування визначають за розчинністю проби, узятої з колби. Для цього пробу розчину, узятую з колби (3-5 мл розчину), розводять у співвідношенні 1:1 ацетоном і отриманий розчин прикапують у осаджувальний стакан з мішалкою, в який налитий етиловий спирт (50–80 мл). Випавші пластівці хлорованого полівінілхлориду відділяють, від розчинника на фільтрі і сушать у сушильній шафі до повного видалення залишків розчинника. Наважку (0,2 г) сухого продукту заливають сухим ацетоном (2 мл); хлорування вважається закінченим, якщо проба розчиняється не більше ніж 60 с.

Вміст реакційної колби продувають азотом від кислих газів, переносять в осаджувальну колбу і ретельно збовтують з водою. Після цього в отриману емульсійну суміш подають по барботеру гостру пару. Пара, що виходить з колби, конденсується в холодильнику і збирається в приймачі. Кінець осадження визначають за відсутністю розчинника в пробі конденсату.

Отриманий твердий продукт витягують з осаджувальної колби, дроблять і сушать у сушильній шафі за 90–100°C. Вихід хлорованого полівінілхлориду близький до теоретичного.

Гетерогенне хлорування. У тригорлу колбу ємністю 0,5 л, оснащену мішалкою і зворотним холодильником, завантажують 100 г полівінілхлориду (показник  $K_w = 64-70$ ) і 300 мл 20%-ної соляної кислоти. За працюючої мішалки в колбу подають 200–300 мл/хв хлору. Гази, що виходять з реактора, пройшовши зворотний холодильник, поступають у систему поглинальних склянок (з водою і лугом). Вміст поглинальних склянок періодично аналізують на вміст хлористого водню. Хлорування вважається закінченим після видалення 20 г хлористого водню.

Твердий хлорований полівінілхлорид відділяють на фільтрі від соляної кислоти і ретельно промивають водою і розчином тіосульфату натрію до повного видалення вільних хлору і хлористого водню. Відмитий продукт сушать у сушильній шафі за температури біля 80°C. Вихід хлорованого полівінілхлориду близький до теоретичного.

Хлорований полівінілхлорид у промисловому масштабі одержують хлоруванням у розчині (у хлорбензолі, дихлоретані або тетрахлоретані):



чи хлоруванням у водній суспензії:



У першому випадку одержують продукт гомогенного хлорування з підвищеною розчинністю, у другому — гетерогенного хлорування з низькою розчинністю, але підвищеною теплостійкістю.

Процес хлорування полівінілхлориду в гомогенній фазі складається з п'яти стадій:

- 1) хлорування полівінілхлориду;
- 2) фільтрування хлорованих розчинів;
- 3) осадження хлорованого полівінілхлориду з розчину;
- 4) сушіння хлорованого полівінілхлориду;
- 5) регенерація розчинника.

**Технічні вимоги до готового продукту.** Хлорований полівінілхлорид, отриманий хлоруванням у гомогенному середовищі, повинен відповідати вимогам ГОСТ 10004–72. Випускається він трьох марок: ПСХ-ЛС – полівінілхлоридна смола хлорована лакована середньов'язка, ПСХ-ЛН – полівінілхлоридна смола хлорована лакована низьков'язка і ПСХ-К полівінілхлоридна смола хлорована клейова.

Таблиця 10.1.

Технічні вимоги хлорованого полівінілхлориду

Показники	ПСХ-ЛС		ПСХ-ЛН		ПСХ-К	
	Сорт 1	Сорт 2	Сорт 1	Сорт 2	Сорт 1	Сорт 2
Зовнішній вигляд	Пориста крошка або порошок без видимих сторонніх включень					
Забарвлення 10%-ного розчину за						

Йодометричною шкалою, не менше	1	3	1	3	3	15
Розчинність, %, не менше	99,9	99,7	99,9	99,7	99,7	97,5
Умовна в'язкість 10%-ного розчину смоли в суміші розчинників за ВЗ-4 за 20 °С, с	14-21		11-14		14-21	11-21
Вміст, % , Хлору	63±1		63±1		63±1,5	
золи, не більше	0,05	0,1	0,005	0,1	0,1	0,2
заліза, не більше	0,005	0,01	0,005	0,01	0,01	0,02
вологи, не більше	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Кислотність	Відсутня					
Температура розкладання °С, не нижче	145	145	135	135	–	–

Хлорований полівінілхлорид, що одержують хлоруванням у гетерогенному середовищі, повинен відповідати таким технічним вимогам:

Зовнішній вигляд. . . . . Однорідний білий порошок

(допускається слабке забарвлення)

Показник К <sub>w</sub> , не менше . . . . .	58
Вміст, %	
хлору . . . . .	64–67
вологи, не більше . . . . .	0,8
золи, не більше . . . . .	0,06
заліза, не більше . . . . .	0,006
Кислотність . . . . .	Витримує випробовування
Вміст вільного хлору . . . . .	Те ж

Температура, °С

початку відщеплювання хлористого водню,

не нижче . . . . . 130

пом'якшення, не нижче . . . . . 125

Забарвлення пресованої пластини . . . . . За еталоном

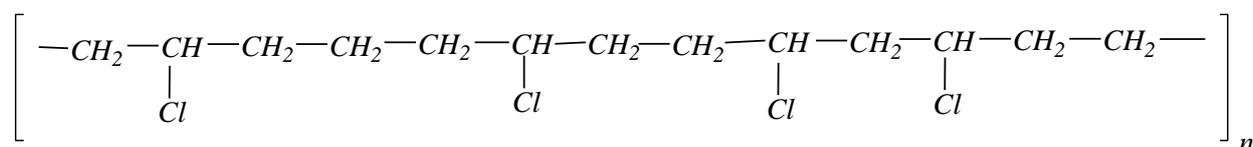
**Області застосування хлорованого полівінілхлориду.** Гомогеннохлорований полівінілхлорид (названий перхлорвініловою смолою або ПСХ) використовують, головним чином, як лакоутворюючу основу в хімічно- і атмосферостійких фарбах і емалях. На цій основі готують необростаючі фарби для морських суден. Гомогеннохлорований полівінілхлорид використовують також для виробництва синтетичного волокна, з якого виготовляють лікувальну білизну, технічні негорючі тканини, сітки, канати, хімічно стійке фільтрувальне полотно. З гомогеннохлорованого полівінілхлориду готують клеї для взуттєвої промисловості.

Гетерогеннохлорований полівінілхлорид (так званий теплостійкий хлорований полівінілхлорид або ХПВХ) використовують як звичайний полівінілхлорид для виготовлення різних технічних і побутових виробів з підвищеною температурою розм'якшення і поліпшеними механічними властивостями, наприклад, труби для гарячої води, прозорі плівки тощо.

Масштаби виробництва гомогеннохлорованого полівінілхлориду обмежені. Його виробляють у НДР і Румунії. Більш широко за рубежом використовують гетерогеннохлорований полівінілхлорид. Такий продукт виробляють у США, Японії, ФРН, Франції та інших країн.

### 10.7.3. Хлорований поліетилен $[C_{13}H_{22}Cl_4]_n$

(ХПЕ, хлорполіетилен, тірин, пласкон, галофлекс, хлорхостален, хостапрен, лютриген, еласлен, дайзолак) [21].



Порошки, гранули, листи виготовляють з поліетилену високого або низького тиску.

В залежності від вмісту хлору розрізняють: еластоласти (15–23% хлору), еластомери (24–45% хлору), жорсткі шкіроподібні полімери (46–58% хлору), склоподібні полімери (59–70% хлору).

Залежно від методу і ступеня хлорування виходить гамма полімерів з широким комплексом властивостей. З підвищенням ступеня хлорування до 24–40% температура пом'якшення спочатку падає (до 25–50°C), а з подальшим підвищенням вмісту хлору вона зростає, при цьому підвищується жорсткість полімеру.

Основні властивості еластомерного хлорованого  
поліетилену, що містить 36,7 Cl<sub>2</sub>

Фізичні властивості

Молекулярна маса. . . . . 15 000—500 000

Температура, °C

пом'якшення . . . . . -25

склоутворення . . . . . -35

початку розкладання . . . . . 166

Густина за 20 °C, кг/м<sup>3</sup> . . . . . 1232

Насипна густина, кг/м<sup>3</sup> . . . . . 450–580

Розчинність в CCl<sub>4</sub>, % . . . . . 99,8

Характеристична в'язкість в тетраліні за 70 °C . . 0,98

Коефіцієнт заломлення nD<sub>25</sub>. . . . . 1,5174

Пластоеластичні і фізико-механічні властивості

Пластичність, од. . . . . 0,38

Еластичне відновлення, мм . . . . . 0,84

Жорсткість за Дефо, од. . . . . 860

Відновлюваність, мм . . . . . 1,4

В'язкість за Муні за 100°C, ML-4, од. . . . . 48

Опір розриву, МПа. . . . . 3,53

Відносне подовження, % . . . . . 1980

Фізико-механічні властивості стандартного вулканізату

(Вулканізація 40 хв за 150°C, вулканізуюча група: сірка, каптакс, тіурам, оксид цинку)

Опір розриву, МПа .....	21,1
Модуль за 200% подовженні, МПа .....	18,2
Відносне подовження, % .....	276
Залишкове подовження, % .....	8
Твердість, од.	
за Шором .....	76
за ГШР за 20 °С .....	14,1
за ГШР за 100 °С .....	10,3
Еластичність за відскоком за 20°C, % .....	17,0

Хлорований поліетилен інертний до дії більшості агресивних рідин — концентрованих мінеральних кислот, лугів, розчинів солей, спиртів, ацетону, менш стійкий до хлорованих і ароматичних вуглеводнів, стійкий до дії озону, УФ-світла та інших атмосферних чинників.

Хлорований у розчині поліетилен добре розчиняється в хлорованих вуглеводнях (чотирихлористому вуглеці, хлороформі, хлорбензолі, ди-, три- і тетрахлоретані, тетрахлоретилені та ін.) і ароматичних вуглеводнях — бензолі і його гомологах, циклогексані. Не розчиняється у воді, спиртах, кетоні, петролейному ефірі. Вологопоглинання через 30 діб складає 0,4– 0,5%.

Хлорований поліетилен не вибухонебезпечний, не горючий і не токсичний.

#### Методи синтезу хлорованого поліетилену

1. Хлорування розчину поліетилену в хлорвмісному розчиннику під час нагрівання та ініціації реакції УФ-,  $\gamma$ -випромінюванням або хімічними ініціаторами.

2. Хлорування хлором суспензії полімеру (у воді, холодному чотирихлористому вуглеці, оцтовій, сірчаній або соляній кислоті) під тиском або за атмосферного тиску.

3. Хлорування порошкоподібного полімеру у псевдоозрідженому шарі або в реакторах з мішалками.

4. Хлорування розплаву полімеру за температури вище 50°C.

5. Хлорування газоподібним хлором або хлорорганічними реагентами поверхні плівок чи готових виробів.

Хлорування поліетилену високого тиску проводять у чотирихлористому вуглеці за 70 –75°C, а поліетилену низького тиску – у хлорбензолі за 110 – 120°C. Установка складається з реакційної чотиригорлої колби, оснащеної мішалкою, зворотнім холодильником, гільзою для термометра і барботером для подачі хлору, реометром для контролю витрати хлору, лужної колонки для поглинання вихідних газів.

Колба обігривається на бані з силоксановим маслом, температура регулюється за допомогою контактного термометра. В реакційну колбу завантажують розчинник і поліетилен у співвідношенні, необхідному для отримання 4%-ного розчину. Розчинення ведеться за умов безперервного перемішування 5–6 год.

Перед хлоруванням реакційну посудину продувають азотом протягом 15 хв для видалення розчиненого кисню і додають 0,5% ініціатору – азобісізобутиронітрилу (від маси полімеру).

В залежності від необхідної кількості хлору в кінцевому продукті розраховують швидкість подачі хлору і час хлорування. Після закінчення хлорування відбирають пробу на аналіз хлору (за методом Шенігера). За невідповідності результатів аналізу розрахованій кількості проводять дохлорування поліетилену. Після досягнення необхідної кількості хлору в хлорованому поліетилені кислі гази видаляють з розчину азотом до отримання нейтральної реакції, яку визначають індикаторним папером. Для виділення хлорованого поліетилену розчин охолоджують до кімнатної температури і осаджують двократним об'ємом етилового спирту. Сушать віджатий хлорований поліетилен у вакуум-сушильній шафі за 50–60°C протягом 20 – 24 год. Вихід продукту близький до розрахункового.

Для отримання хлорованого поліетилену використовують два способи – газоподібне хлорування розчину полімеру в хлорвмісному розчиннику або хлорування суспензії полімеру. Виділяють полімер з розчину відгонкою

розчинника з парою у вигляді азеотропної суміші, із суспензії – фільтруванням або центрифугуванням.

Хлорування поліетилену в розчині складається з таких основних стадій:

- 1) приготування розчину поліетилену;
- 2) хлорування полімеру;
- 3) стабілізація і виділення хлорованого поліетилену з розчину;
- 4) сушіння готового продукту.

В залежності від ступеня хлорування хлорований поліетилен випускають різних типів на основі поліетилену високого тиску з молекулярною масою 20–30 тис :

Зовнішній вигляд. . . . . Однорідна маса

від білого до світло-сірого кольору

Вміст, %

хлору. . . . . 35-38

вологи, не більше. . . . . 0,3

заліза, не більше. . . . . 0,04

золи, не більше. . . . . 0,03

сполук летких, не більше . . . . . 0,7

Кислотність у перерахунку на HCl, %, не більше. . . . 0,01

Температура, °C

початку розкладання, не нижче. . . . . 150

морозостійкості (за ергометром), не вище. . . . . - 25

В'язкість за Муні за 100°C, ML-4, од . . . . . 50±5

Розчинність у CCl<sub>4</sub>, %, не менше . . . . . 97,0

Хімічні властивості хлорованого поліетилену визначаються наявністю функціонального хлору в ланцюзі полімеру.

1. Хлорування. Під час подальшого хлорування, що здійснюється в хлорорганічному розчиннику або у водній суспензії, вміст хлору в полімері можна підвищити до 73%. При цьому утворюються хлоровані полімери, що володіють широким комплексом фізико-хімічних і фізико-механічних властивостей.

2. Дегідрохлорування. Внутрішньо молекулярне дегідрохлорування, швидкість якого зростає з підвищенням температури, протікає за іонним або вільнорадикальним механізмом з утворенням подвійних зв'язків у ланцюгу. Процес супроводжується і міжмолекулярним дегідрохлоруванням з відщеплюванням хлору від одного ланцюга і водню від іншого; при цьому відбувається зшивання ланцюгів полімеру. За тривалої термічної дії структуризація полімеру може відбуватися також за рахунок розкриття подвійних зв'язків. Енергія активації термічного дегідрохлорування хлорованого поліетилену, що містить 55% хлору, в інтервалі 135–168°C складає 29,7 кДж/моль (7,1 ккал/моль). Каталізаторами дегідрохлорування є оксид цинку і хлориди металів Al, Zn, Mg, Sb, Fe, Ti і ін.

3. Взаємодія хлорованого поліетилену з амінами і водним розчином аміаку веде до утворення аміновмісного полімеру. Процес починається з дегідрохлорування і завершується приєднанням аміногруп по подвійних зв'язках. Аміногрупи можуть приєднуватися як всередині ланцюгів полімера, так і між ланцюгами, утворюючи поперечні зв'язки.

На зразок цього в ланцюг хлорованого поліетилену можна ввести ціано-, сульфо- та інші функціональні групи.

4. Взаємодія хлорованого поліетилену із солями калію або натрію карбонових кислот веде до утворення гідроксилвмісного полімеру.

5. Під час взаємодії хлорованого поліетилену з роданідом калію в присутності хлору утворюється хлорсульфований поліетилен.

6. Блок- і прищеплена співполімеризація хлорованого поліетилену з мономерами, що полімеризуються (вінілхлоридом, стіролом, метилметакрилатом та ін.) у присутності ініціаторів радикальної полімеризації веде до утворення ударостійких еластичних полімерів з широким комплексом цінних властивостей.

7. Вулканізація. Зшивання (структуризація) макромолекул хлорованого поліетилену здійснюють різними способами:

- обробка полімеру сіркою з прискорювачами вулканізації каучуків під час нагрівання веде до зшивання макромолекул по містках молекул сірки;

- обробка полімеру органічними перекисами призводить до утворення міцних термостійких поперечних вуглець-вуглецевих зв'язків;
- взаємодія хлорованого поліетилену з оксидами або сполуками полівалентних металів (переважно свинцю або цинку) веде до утворення поперечних зв'язків;
- $\gamma$ -опромінення хлорованого поліетилену, в результаті якого вільні радикали за рахунок взаємного насичення утворюють поперечні вуглець-вуглецеві зв'язки. Отримані вулканізати володіють широкою гаммою властивостей.

**Області застосування хлорованого поліетилену.** Внаслідок широкого комплексу властивостей хлоровані поліетилену застосовують у різних галузях промисловості – промисловості пластичних мас і будівельних матеріалів, електротехніці, медицині, сільському господарстві, гумовій, лакофарбній, кабельній, паперовій, текстильній, промисловості штучних шкір і плівкових матеріалів, у виробництві антикорозійних покриттів та ін.

Хлорований у розчині поліетилен, що містить до 15%  $\text{Cl}_2$ , не відрізняється за структурою від початкового поліетилену, зберігає властивості термопласту, але на відміну від поліетилену – прозорий, перевершує початковий за адгезією і еластичністю. Його застосовують для виробництва еластичних плівок медичного, побутового і сільськогосподарського призначення, як футеровочний матеріал для устаткування текстильної промисловості, а також для виготовлення різних декоративних профілів.

Хлорований поліетилен, що містить 16–23%  $\text{Cl}_2$ ,—термоеластоласт, що характеризується високим відносним подовженням, адгезією і хорошою морозостійкістю. Його застосовують для виробництва різних пресованих, екструдуючих і литих виробів.

Полімери з 24–45%  $\text{Cl}_2$  – повністю аморфні, вулканізуючі еластомери, причому більш висококристалічний поліетилен низького тиску аморфізується за більш високого вмісту хлору ( $\approx 35\%$ ); для аморфізації поліетилену високого тиску вимагається ввести 27–29% хлору. Це найбільш широко вживані типи хлорованого поліетилену. Полімер, в якому міститься 40%  $\text{Cl}_2$ , практично не горючий.

Основні області застосування вказаної групи хлорованих поліетиленів – виготовлення вогне-, озono- і кислотостійких гум, ізоляції дротів і кабелів, водонепроникних мембран, покриттів для підлоги, деталей для взуття, рукавів, ременів, формових гумово-технічних виробів. (Інтервал працездатності від – 50 до 160°C).

Хлорований поліетилен більш термостабільний, ніж хлорсульфований поліетилен. Вказані полімери використовують для покриття паперу, текстилю, покриття дна водоймищ, виготовлення штучної шкіри і упаковок для харчових продуктів.

Еластомерні хлоровані поліетилени широко використовуються в промисловості як немігруючі вогнестійкі еластифікатори, що підвищують ударну в'язкість багатьох термопластів. Найбільш широко в промисловості застосовують композиції полівінілхлориду з 14% хлорованого поліетилену з вмістом 40 – 4%  $Cl_2$  і в'язкістю за Муні близько 90 од. (наприклад, удароміцні полівінілхлориди Hostalit Z, ФРН).

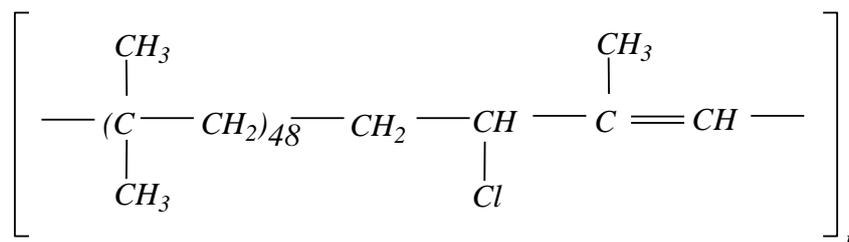
Під час введення в полімер більше 45%  $Cl_2$  підвищуються жорсткість, температури пом'якшення і склоутворення внаслідок збільшення міжмолекулярної взаємодії.

Хлоровані поліетилени з 45–58%  $Cl_2$ — вогнестійкі жорсткі полімери, застосовують для виготовлення штучних шкіроподібних матеріалів, які використовують для внутрішньої обробки автомобілів і оббивки меблів, вогнестійкого просочення тканин і паперу, у виробництві покриттів для підлоги і труб, а також у комбінації з іншими термопластами.

Високохлоровані поліетилени, які містять 59–70%  $Cl_2$  – жорсткі вогнестійкі тверді склоподібні продукти (температура пом'якшення хлорованого поліетилену з 65%  $Cl_2$  дорівнює 180°C), що наближаються за властивостями до непластифікованого полівінілхлориду, застосовуються як зв'язка для лаків і фарб, клейових і адгезійних складів, хімічно стійких покриттів апаратури, а також для виготовлення твердих і стійких до зношування покриттів різного призначення.

В промисловості США виготовляють 10 товарних марок хлорованого поліетилену – Тугун, Plascon, СРЕ (тірін, пласкон, ХПЕ), в Англії – 12 марок Haloflex, СРЕ (галофлекс, ХПЕ), у ФРН – 6 марок Chlorhostalen, Hostapren, Lutrigen (хлорхостален, хостапрен, лютриген), в Японії – 11 марок Elaslen, Daisolac (еласлен, дайзолак). Світове виробництво 1976 року склало близько 80 тис.т в рік. Вартість хлорованого поліетилену нижча за вартість хлорсульфованого поліетилену.

#### 10.7.4 Хлорбутилкаучук [ $C_{97}H_{389}Cl$ ]



Каучукоподібний матеріал у вигляді крихти, пластівців або шматків.

#### Фізичні властивості хлорбутилкаучуку

Молекулярна маса 300000-400000

Температура розкладання, °С ..... >125

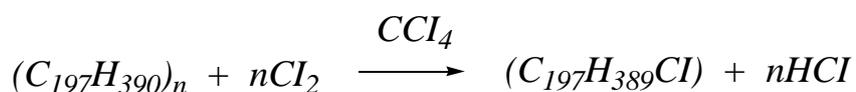
Опір розриву, МПа ..... 5,9–12,8

Густина, кг/м<sup>3</sup> ..... 920

В'язкість за Муні за 100°С ..... 40—50

Стійкий до дії кислот і лугів та озону. Добре розчиняється у вуглеводнях і галогенпохідних вуглеводнів, не розчиняється в спирті і ацетоні, лише трохи набухає [18]. Вибухобезпечний і нетоксичний продукт.

**Способи одержання.** 1. Хлорування розчину бутилкаучуку у вуглеводнях (наприклад, у гептані, бензолі) або в хлорпохідних вуглеводнів (наприклад, у хлоретилі, хлороформі, дихлоретані, хлорбензолі) за 20–50°С:



2. Хлорування водної суспензії або латексу бутилкаучуку в присутності ініціаторів типу перекисів і антидеструктивних добавок — амінів, за 20–80 °С.

3. Хлорування твердого каучуку хлоруючими реагентами, наприклад хлористим сульфуримом, хлорсульфоновою кислотою, N-хлорацетамідом за 80–130 °С.

Хлорбутилкаучук одержують хлоруванням бутилкаучуку в середовищі чотирьохлористого вуглецю:



У тригорлу колбу місткістю 0,5 л з мішалкою і зворотним холодильником завантажують 300 мл чотирьохлористого вуглецю і 25 г бутилкаучуку. Розчинення ведуть за кімнатної температури і працюючої мішалки. Після повного розчинення каучуку в колбу протягом 20–30 хв за інтенсивно працюючої мішалки приливають розчин хлору в чотирьохлористому вуглеці (0,66 г Cl<sub>2</sub> в 60–80 мл CCl<sub>4</sub>). У колбі підтримують при цьому температуру 25–30°С. Після закінчення хлорування вміст колби промивають слабким (≈1%-ним) розчином лугу в об'ємному співвідношенні з хлорованим розчином, рівному 1:1.

Нейтралізований розчин хлорованого полімеру збовтують з рівним об'ємом води і поміщають у широкогорлу колбу з барботером і відводом. По барботеру в колбу подають гостру пару. Пари азеотропної суміші чотирьохлористого вуглецю і води, що утворюються, через відвід надходять у прямий холодильник, де вони конденсуються і далі конденсат збирається в приймачі. Виділення хлорбутилкаучуку вважається закінченим після видалення всього розчинника, що визначають за відсутністю його в конденсаті, який відганяється. Твердий полімер виймають з колби, подрібнюють і сушать у сушильній шафі за температури 80 – 100°С. Вихід продукту близький до теоретичного.

Для отримання хлорбутилкаучуку в промисловому масштабі використовують метод хлорування в розчині гексану або чотирьохлористого вуглецю з подальшим виділенням хлорованого продукту з розчину за допомогою пари



Розчин готують, спеціально розчиняючи бутилкаучук, або використовують латекс бутилкаучуку в гексані після полімеризації. В останньому випадку технологічна схема полімеризації входить як елемент у загальну технологічну схему отримання хлорбутилкаучуку.

Процес отримання хлорбутилкаучука складається з п'яти стадій:

- 1) приготування (отримання) розчину бутилкаучуку;
- 2) хлорування бутилкаучуку;
- 3) нейтралізація, відмивання і стабілізація хлорованого розчину;
- 4) дегазація хлорованого бутилкаучуку;
- 5) сушіння хлорбутилкаучуку.

#### Технічні вимоги до готового продукту

НТ-10—60    НТ-10—66    ХКБ-150

В'язкість бутилкаучуку . . . . .	65	55	45±5
Густина, кг/м <sup>3</sup> . . . . .	920	920	—
Вміст, %, хлору . . . . .	1,2	1,2	1,0-1,3
летких сполук (за 105°С). . . . .	0,3	0,3	≤1,0
кальцію . . . . .	0,095	0,095	0,05-0,2
води . . . . .	0,25	0,25	-
золи . . . . .	0,35	0,35	≤1,0

Області застосування хлорбутилкаучуку визначають за його високою озоно- і погодостійкістю, низькою газопроникністю, хорошою теплостійкістю і гнучкістю, високим гістерезисом і хорошими діелектричними властивостями, здібністю до сумісної вулканізації з іншими еластомерами і хорошими динамічними властивостями в жорстких умовах експлуатації. Основні області застосування – шинна і гумово-технічна промисловість.

Хлорбутилкаучук використовують для виготовлення внутрішніх герметизуючих прокладок безкамерних шин, боковин радіальних шин і камер

для шин, для виготовлення різних виробів литтям під тиском, транспортерних стрічок, як футеровочний матеріал для ємностей, для приготування клеїв.

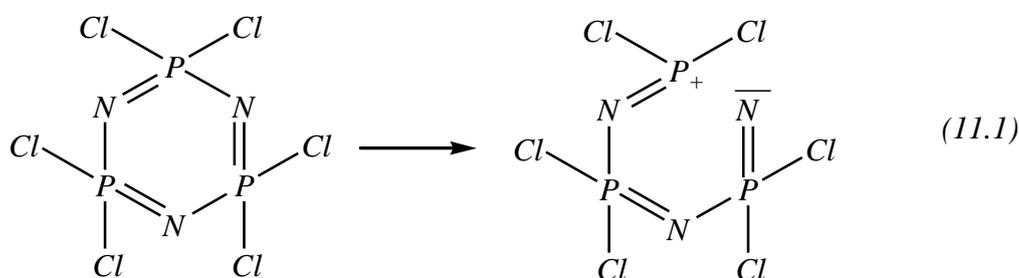
Промислове виробництво хлорбутилкаучука почато 1955 року. Значну частину бутилкаучуку випускають у вигляді хлорбутилкаучуку– в Канаді 75%, в США і Англії 25%. Світове виробництво склало 1965 року 13 тис. т, 1972 року – 40 тис. т.

## РОЗДІЛ 11. ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ НЕОРГАНІЧНИХ АБО ЕЛЕМЕНТООРГАНІЧНИХ МОНОМЕРІВ

Як відзначалося, значний інтерес викликає синтез неорганічних або елементоорганічних полімерів. Деякі з вивчених полімерів були отримані полімеризацією з розкриттям циклу.

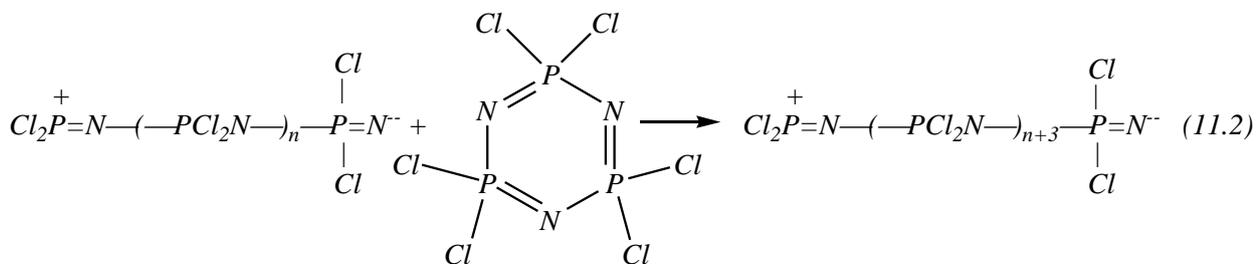
### Поліфосфазени

Найбільш ретельно вивченою полімеризацією з розкриттям кільця неорганічного мономера є полімеризація циклічного тримеру дихлорфосфазену (фосфонітрилхлориду, як його звичайно називають). Некаталізуюча полімеризація відбувається за температури вище 250 °С, тоді як застосування каталізаторів, таких як карбонові кислоти або їх солі, метали й спирти, дозволяє здійснювати полімеризацію за більш низьких температур. Залежно від специфічних умов реакції має місце в різному ступені розгалуження й зшивання макромолекул. Очевидно, під час некаталізуючої полімеризації ініціювання відбувається шляхом термічного розриву в мономері зв'язку N-P



за яким впливає нуклеофільна атака аніона азоту на мономер.

Ріст відбувається аналогічним способом:

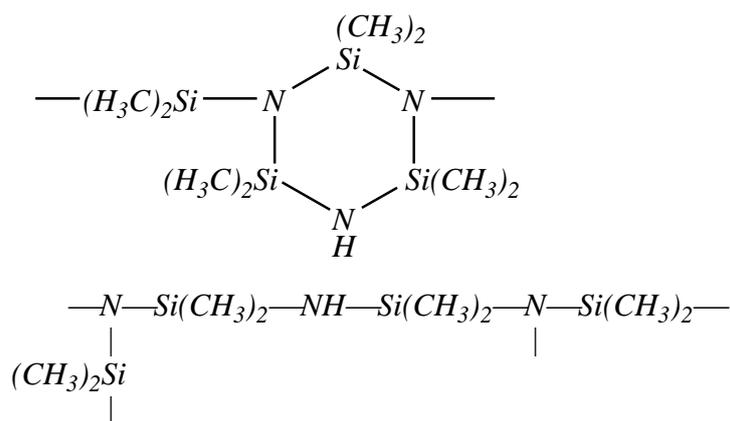


Обрив відбувається шляхом міжмолекулярного нуклеофільного заміщення іона хлору з подальшим зв'язуванням цього іона з позитивною фосфорною кінцевою групою.



визначеною структурою. Чітке розуміння реакції дозволить у майбутньому синтезувати більш корисні матеріали.

Циклосилазани, наприклад гексаметилциклотрисилазан  $[(CH_3)_3SiNH]_3$ , полімеризуються з утворенням продуктів низької молекулярної маси в присутності каталітичних кількостей бромистого амонію за  $140\text{ }^\circ\text{C}$ . Структура полімеру нелінійна  $[-Si(CH_3)_2NH-]_n$ : є велика кількість атомів азоту, до яких приєднані по три атоми кремнію. Полімер містить циклічну і розгалужену структури.



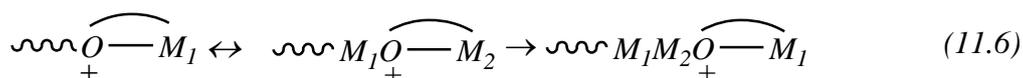
**Співполімеризація.** Про співполімеризацію різних циклічних мономерів опублікована значна кількість робіт. У них описана співполімеризація парациклічних мономерів, що містять як однакові функціональні групи (наприклад, групи двох циклічних ефірів або двох циклічних силоксанів), так і різні (наприклад, групи ефіру й лактону), а також співполімеризація циклічних мономерів з алкенами. Далеко не всі з цих реакцій викликають у даний час практичний інтерес. Винятком є співполімеризація триоксану з невеликими кількостями циклічного ефіру для підвищення термостійкості поліоксиметилену. Такий співполімер більш стабільний відносно термічної деполімеризації, ніж гомополімер триоксану. Оскільки в співполімері сегменти циклічного ефіру безладно розподілені по ланцюгу поліоксиметилену, випадкові термічні розщеплення не призводять до повної деполімеризації макроланцюга.

Багато реакцій співполімеризації циклічних мономерів досить складні з певних причин. Здебільшого має місце рівновага ріст-розпад ланцюга. Це вимагає відповідної обробки експериментальних даних, що, однак, не завжди

робиться. Крім того, співполімерні композиції надзвичайно чуттєві до умов реакції. Зміни типу протиіона, розчинника, температури можуть сильно впливати на співполімеризацію. Застосовувана ініціююча система особливо важлива для співполімеризації мономерів, що містять різні функціональні групи. Принципові розбіжності в природі зростаючих центрів (іон карбонію, оксонієвий іон, імід, карбаніон, ацилій-іон і т.д.) для різних типів мономерів часто перешкоджають процесу співполімеризації.

**Мономери, що містять однакові функціональні групи.** Була вивчена співполімеризація парациклічних ефірів, лактамів, лактонів і циклічних силоксанів. Інтерпретація даних за реакційною здатністю мономерів надзвичайно складна внаслідок великого впливу як особливостей даної пари співмономерів, так і умов реакції. Наприклад, унаслідок низької реакційної здатності циклічні ефіри, що містять більше чотирьох членів, нездатні до аніонної співполімеризації, однак легко полімеризуються за катіонним механізмом. У разі успішної співполімеризації поведінку мономерів у цьому процесі часто можна розглядати з погляду впливу розмірів циклу на реакційну здатність мономера стосовно атаки зростаючими частками.

Здатність 2-метилтетрагідрофурану, тетрагідропірану, 1,3-діоксану і 1,4-діоксану вступати у співполімеризацію цікава тому, що ці мономери не здатні до гомополімеризації за більшості умов. Незвичайна поведінка цих мономерів під час співполімеризації з формального погляду аналогічна поведінці під час радикальної співполімеризації таких мономерів, як малеїновий ангідрид, стильбен і діетилфумарат, однак причина цього інша. Здатність до співполімеризації цих циклічних мономерів може бути зумовлена високою реакційною здатністю (нестабільністю) їхніх зростаючих часток. Розглянемо послідовність стадій під час співполімеризації



де  $M_2$  – циклічний мономер, що не володіє здатністю до гомополімеризації. Під час гомополімеризації рівновага ріст–розпад для  $M_2$  цілком зрушена вліво. Однак у присутності другого мономера  $M_1$  частки XXVI, що відрізняються

високою реакційною здатністю, можуть приєднувати  $M_1$  перш ніж відбудеться розпад. Результатом цього є співполімеризація  $M_1$  і  $M_2$ . Однак здатність  $\gamma$ -бутиролактону до співполімеризації істотно залежить від характеру каталітичної системи. Використання гідрооксиду калію, системи диетилцинк–вода й ізопропілат амонію не зумовлює співполімеризацію. При цьому утвориться тільки гомополімер  $\beta$ -пропіолактону.

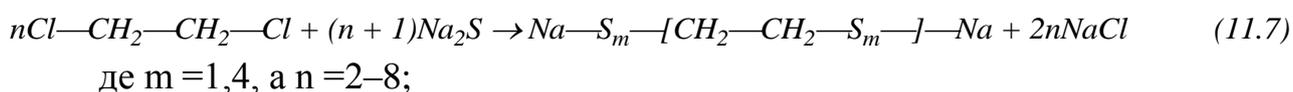
**Мономери, що містять різні функціональні групи.** Співполімеризація мономерів, що містять різні функціональні групи, найвищою мірою виборча. У розглянутому типі співполімеризації деякі взаємодії блоків співмономерів легко можуть виявитися не вигідними внаслідок великих розбіжностей у типах, що беруть участь у реакції зростаючих центрів, а часто також унаслідок розбіжностей в енергіях зв'язків, що піддаються розриву під час росту ланцюга. Співполімеризація між деякими типами мономерів виявляється неможливою, між іншими – важкоздійсненою, тоді як деколи можна очікувати, що співполімеризація піде порівняно легко. Так, комбінації лактаму з мономером іншого типу, таким як лактон, епоксид або алкен, несумісні через розбіжності в механізмі їхнього росту. Аніон, що утвориться з другого мономера, буде швидко обривати ланцюг, відщеплюючи протон від мономерного лактаму. Співполімеризація, таким чином, не відбудеться; у кращому разі вийде гомополімер лактаму і/або гомополімер іншого мономера (низької молекулярної маси).

Реакції аніонної співполімеризації між лактонами й епоксидами відбуваються легко. Сюди належать реакції співполімеризації  $p$ -пропіолактону ( $r_1 = 15,0$ ) з оксидом стиролу ( $r_2 = 0,1$ ),  $P$ -пропіолактону ( $r_1 = 9,0$ ) з опихлоргідрином ( $r_2 = 0,2$ ), а також  $\delta$ -валеролактону ( $r_1 = 5,3$ ) з оксидом пропілену ( $r_2 = 0,25$ ). Ці реакції співполімеризації демонструють майже ідеальну поведінку ( $r \sim 1$ ) з тенденцією утворення блоків полілактонів. Здатність цих двох типів мономерів до аніонної співполімеризації зумовлена тим, що зростаючі центри обох мономерів однакові – алкоксидні аніони. Велика активність лактонів у співполімеризації є наслідком більшої реакційної здатності важкоефірного зв'язку порівняно з реакційною здатністю простого ефірного зв'язку стосовно нуклеофільної атаки.

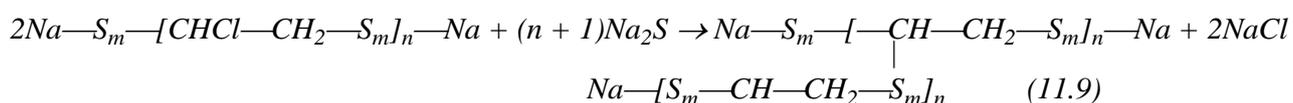
Хоча всі описані в цьому розділі реакції співполімеризації є іонними, відомі й деякі приклади радикальної співполімеризації, однак кількість мономерних пар, здатних до росту по радикальному механізмі, незначна. Як приклад можна навести описану вище радикальну співполімеризацію етиленіміну, оксиду вуглецю й етилену під впливом динітрилу азобіс-ізомаляної кислоти й  $\gamma$ -випромінювання.

Добре відомі й описані в літературі способи синтезу тіоколових каучуків на основі взаємодії 1,2-дихлоретану й полісульфідів натрію, які мають практичне застосування [18].

Як альтернативний спосіб утилізації хлорорганічних відходів ХОВ авторами запропонована поліконденсація цих відходів із сірчистими лугами [24], що є відходами виробництва олефінів. У результаті утворюються сірковмісні тіоколоподібні полімери, які можна використати для модифікації асфальтобетонних сумішей. Безумовною перевагою даного способу порівняно зі спаленням ХОВ є збереження й використання вуглеводневої сировини, а також економія палива. Оскільки ХОВ складаються в основному з 1,2-ДХЕ (10–60%), 1,1,2-трихлоретану – (20–40%), решта – поліхлоровані етилені й етани, то відбуваються такі реакції:

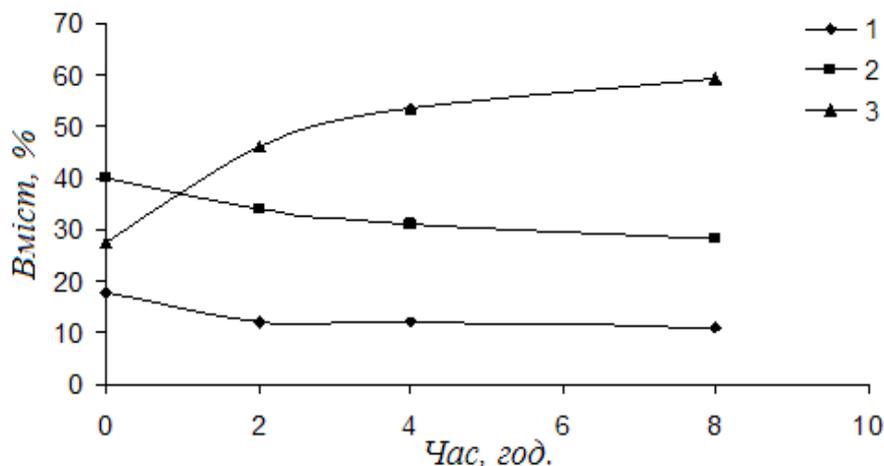


У випадку ди- і трихлорпохідних утворюються також розгалужені полімерні ланцюги:



На основі даних рис.11.1 видно, що кількість хлорзаміщених етиленів і бензолу зменшується не сильно.

Рис. 11.1. Зміна концентрацій компонентів ХОВ при взаємодії із сірчистими лугами: 1-1,2-ДХЕ; 2-1,1,2-ТХЕ; 3-поліхлоровані тіоколи



У той же час кількість насичених похідних (1,2-ДХЕ і 1,1,2-ТХЕ) зменшується достатньо помітно. Підтвердженням цього є дані графіка на рис.1, з якого видно, що кількість (1,2-ДХЕ і 1,1,2-ТХЕ) зменшується під час реакції з сульфідами натрію майже у 2 рази.

Сірковмісні полімерні продукти, одержані з таких речовин, являють собою темно-коричневі або чорні смолоподібні й каучукоподібні полімери. Крім основної реакції відбуваються побічні процеси, що призводять до утворення низькомолекулярних продуктів лінійної й циклічної будови. Наприклад, можливе утворення тіоциклопентану, лінійних дитіолів й меркаптанів. Ці сполуки надають полісульфідним полімерам різкий, дуже неприємний запах.

Одержані сірковмісні полімери малорозчинні в органічних розчинниках і володіють термопластичністю. Це пояснюється циклоланцюговою структурою макромолекул. Унаслідок того, що ХОВ є багатокомпонентною сумішшю, під час поліконденсації з сульфідами порушена регулярність будови макромолекул. Тому ускладнене утворення просторових структур.

Одержані каучукоподібні полімери можна використовувати для модифікації асфальтобетонних сумішей, що використовують для покриття доріг і покрівель. Можливе суміщення одержаних полімерів з емульсійним і суспензійним полівінілхлоридом, епоксидними композиціями, мінеральними наповнювачами й бітумами.

## Розділ 12. Теоретичні питання для самоконтролю з курсу “Хімія і технологія ВМС”

1. Поняття ВМС. Класифікація і номенклатура ВМС. Мономери, олігомери і полімери.
2. Класифікація полімерів залежно від походження, хімічного складу й будови ланок і основного ланцюга. Природні і синтетичні полімери. Органічні й неорганічні полімери. Лінійні полімери. Розгалужені і зшиті полімери. Гомополімери. Співполімери, блок-співполімери, привиті співполімери. Гомоланцюгові й гетероланцюгові полімери.
3. Молекулярна маса ВМС під час полімеризації та поліконденсації.
4. Молекулярна маса полімерів. Методи визначення молекулярної маси ВМС.
5. Теплові переходи в полімерах.
6. Відмінності ВМС і НМС.
7. Морфологія полімерів. Кристалічність і аморфність.
8. Молекулярна маса полімерів. Середньов'язкісна молекулярна маса.
9. Ініціювання під час радикальної полімеризації.
10. Вплив температури на швидкість радикальної полімеризації.
11. Аніонна полімеризація. Здатність мономерів до аніонної полімеризації. Каталізатори. Стадії аніонної полімеризації.
12. Стадії катіонної полімеризації.
13. Поліконденсація. Типи хімічних реакцій. Закономірності й особливості процесу поліконденсації.
14. Окремі випадки поліконденсації. Тривимірна поліконденсація.
15. Практичні методи здійснення полімеризації. Полімеризація в масі й розчині.
16. Полієфіри прості, полієфіри складні, поліацеталі.
17. Фазові діаграми систем полімер–розчинник. Критичні температури розчинення. Явище розшарування.

- 18.Механічні властивості гелів і їх структурна інтерпретація. Подібність і відмінність між концентрованими розчинами й гелями. Колоїдні дисперсії полімерів.
- 19.Склоподібний стан. Особливості полімерного скла. Пружні деформації полімерного скла.
- 20.Орієнтовані кристалічні й аморфні полімери. Анізотропія механічних властивостей. Способи орієнтації.
- 21.Використання хімічних реакцій макромолекул для хімічного й структурно-хімічного модифікування полімерних матеріалів і виробів.
- 22.Полімери і співполімери діолефінів (дієнів): полібутадієн і співполімери бутадієну, поліізопрен.
- 23.Поліаміди, поліуретани, білки, нуклеїнові кислоти, поняття про їх біологічні функції. Полісилоксани (силоксанові каучуки і покриття).
- 24.Подібність і відмінність між концентрованими розчинами й гелями. Колоїдні дисперсії полімерів.
- 25.В'язкотекучий стан. Залежність температури текучості від молекулярної маси.
- 26.Фізико-хімічні властивості полімерів.
- 27.Ступінь полімеризації. Вплив зовнішніх факторів на кінетику й ступінь полімеризації. Вплив комплексоутворення на полімеризацію.
- 28.Аніонна полімеризація. “Живий полімер”, практичне застосування.
- 29.Реакції структурування. Зшивання за функціональними групами, зшивання киснем і пероксидами.
- 30.Механізм реакції вільнорадикальної полімеризації постадійно.
- 31.Константи співполімеризації двох мономерів. Аналіз систем співполімерів.
- 32.Ініціювання, зародження й ріст ланцюга під час радикальної полімеризації.
- 33.Структурна форма полімерних молекул.
- 34.Співполімери. Типові представники.
- 35.Механічні властивості полімерів. Кристалічність і аморфність.
- 36.Довжина ланцюга під час радикальної полімеризації.

37. Передача ланцюга під час радикальної полімеризації. Інгібітори й регулятори полімеризації.
38. Співполімеризація. Рівняння Майо–Льюїса.
39. Швидкість і середня довжина ланцюга під час аніонної полімеризації. Живучі полімери.
40. Передача ланцюга на мономер і розчинник під час катіонної полімеризації.
41. Молекулярна маса полімерів під час поліконденсації.
42. Координаційна полімеризація. Вплив середовища й полімеризація зв'язку R-Me на координаційну полімеризацію. Каталізатори Циглера–Натта.
43. Емульсійна й суспензійна полімеризація.
44. Залежність розчинності від молекулярної маси. Фізико-хімічні основи фракціонування макромолекул. Світлорозсіювання макромолекул у розчині як метод визначення середньомасової молекулярної маси полімерів.
45. Надмолекулярна організація аморфних полімерів. Властивості аморфних полімерів. Три фізичні стани.
46. Пластифікація полімерів. В'язкотекучий стан. Залежність температури текучості від молекулярної маси.
47. Розщеплення полімерних ланцюгів під впливом хімічних, фізичних і механічних чинників. Вулканізація каучуків.
48. Практичні методи здійснення полімеризації. Полімеризація в масі й розчині.
49. Карбоциклічні полімери (феноло-формальдегідні смоли, поліфенілени).
50. Конформаційна ізомерія і конформація макромолекули. Внутрішньомолекулярне обертання й гнучкість макромолекул. Поворотні ізомери й гнучкість ланцюгів.
51. Аморфні поліелектроліти. Ізоелектрична точка. Білки як приклад амфотерних поліелектролітів.
52. Розщеплення ланцюгів під впливом хімічних, фізичних і механічних чинників.
53. Стабільні радикали. Полімеризація на глибоких стадіях конверсії, теорія гель-ефекту; ефект оклюзії. Матрична полімеризація.

- 54.Співполімеризація. Константи співполімеризації; теорія Алфея–Прайса, будова ланцюга, окремі випадки.
- 55.Реакція полімераналогічних перетворень. Реакції заміщення в бокових групах, реакції введення бокових гетероатомів і груп.
- 56.Фізична і хімічна деструкція полімерів.
- 57.Міжмолекулярні сили та їх вплив на властивості ВМС.
- 58.Механізм реакції обриву й передачі ланцюга під час радикальної полімеризації.
- 59.Поліконденсація, закономірності й особливості процесу поліконденсації.
- 60.Типи полімерів. Типові полімеризаційні і поліконденсаційні полімери та реакції їх утворення.
- 61.Фактори, що визначають кристалічність і аморфність полімерів.
- 62.Молекулярна маса полімерів. Методи визначення молекулярної маси.
- 63.Середньомасова і середньочислова молекулярна маса.
- 64.Молекулярно-масовий розподіл.
- 65.Зростання, обрив ланцюга під час радикальної полімеризації.
- 66.Швидкість радикальної полімеризації.
- 67.Константа співполімеризації. Аналіз систем, що співполімеризуються з допомогою констант співполімеризації.
- 68.Катіонна полімеризація. Здатність мономерів до катіонної полімеризації. Каталізатори. Відмінність від радикальної полімеризації.
- 69.Швидкість і середня довжина ланцюга під час катіонної полімеризації.
- 70.Кінетика поліконденсації. Рівняння швидкості реакції поліконденсації.
- 71.Стереорегулярні полімери.
- 72.Агрегатні і фазові стани полімерів: тверді тіла (кристалічні і некристалічні), розплави, гелі, розчини.
- 73.Залежність в'язкості розплаву від молекулярної маси. Формування виробів з полімерів у режимі в'язкої течії. Типи надмолекулярних структур закристиалізованих полімерів. Властивості кристалічних полімерів.
- 74.Формування полімерних виробів з реакційноздатних олігомерів.
- 75.Полієфіри прості, полієфіри складні, поліацеталі.

76. Залежність розчинності від молекулярної маси. Фізико-хімічні основи фракціонування макромолекул. Світлорозсіювання макромолекул у розчині як метод визначення середньомасової молекулярної маси полімерів.
77. Стан скла. Пружні деформації полімерного скла.
78. Вулканізація каучуків.
79. Особливості полімеризації алільних мономерів, самовиродження ланцюга.
80. Закономірності кінетики, кінетичні і термодинамічні фактори росту ланцюга, під час іонної полімеризації. Канальна полімеризація.
81. Блок-співполімеризація, прищеплена полімеризація на гомогенній матриці.
82. Принципи стабілізації полімерів і її види.
83. Полівінілхлорид і полівініліденхлорид.
84. Поліакрилати.
85. Поліорганосилоксани і силікони.
86. Карабамідо-формальдегідні і меламіно-формальдегідні смоли.
87. Поліолефіни.
88. Повінілацетат і полівінілоаий спирт.
89. Поліефіри і поліаміди.
90. Синтетичні каучуки.

### **12.1. Типові завдання і приклади з курсу “Хімія і технологія ВМС”**

1. Пояснити, що таке полімер, мономер, співполімер, ступінь полімеризації, олігомери, структурна ланка?
2. Запропонуйте схему одержання новолакової феноло-формальдегідної смоли й резиту, використовуючи як сировину кам’яне вугілля.
3. Написати рівняння механізму реакції полімеризації етилену.
4. Наведіть приклади природних і синтетичних полімерів.
5. Стадії катіонної полімеризації пропілену.
6. Запропонуйте схему одержання співполімеру стиролу з метилметакрилатом з природного газу.

7. Розрахувати середній ступінь співполімеризації еквімолярних кількостей етилену й пропілену при конверсії мономерів 50 %.
8. Запропонуйте схему одержання карбамідо-формальдегідної смоли.
9. Навести схему синтезу полістиролу шляхом фотоініціювання.
10. Синтезувати каучуки: бутадієновий (СКБ); поліізопреновий (СКІ), поліхлоропреновий; бутадієн-стирольний; бутадієн-нітрильний.
11. Запропонуйте схему одержання полістиролу з нафти.
12. Молекулярна маса полімерів. Методи визначення молекулярної маси ПВХ.
13. Одержіть полієфіри прості, полієфіри складні, поліацеталі.
14. Запропонуйте схему одержання полівінілацетату з природного газу.
15. Синтезувати блок-співполімер з парадивінілбензолу й малеїнового ангідриду.
16. Написати рівняння реакції одержання полівінілового спирту, поліакриламідую й полідиметилсилоксану з відповідних мономерів.
17. Синтезувати полівінілацеталь з ПВС і ацетальдегіду.
18. Здійснити схему перетворень ацетилен–поліхлоропрен.
19. Написати рівняння реакції одержання ПВХ полімеру, виходячи з природного газу.
20. Молекулярна маса полімерів. Середньов'язкісна молекулярна маса.
21. Емульсійна і суспензійна полімеризація ПВХ, стадії.
22. Одержати атактичний співполімер бутадієну й стиролу.
23. Описати стадію ініціювання під час радикальної полімеризації вінілацетату.
24. Здійснити схему перетворень етилен – полістирол.
25. Синтезувати ВМС на основі вініліденхлориду.
26. Здійснити схему перетворень етилен – етанол – дивініл – синтетичний каучук.
27. Написати механізм реакції полімеризації акрилонітрилу в присутності третбутилгідропероксиду.
28. Механізм реакції вільнорадикальної полімеризації постадійно.
29. Полімери і співполімери діолефінів (дієнів): полібутадієн і співполімери бутадієну, поліізопрен.

30. Запропонуйте схему одержання полівінілацетату з природного газу.
31. Напишіть механізм реакції термічної деструкції ПВХ.
32. Константи співполімеризації двох мономерів. Аналіз систем співполімерів ПВХ і ПВА.
33. Поліаміди, поліуретани, білки, нуклеїнові кислоти, поняття про їх біологічні функції. Полісилоксани (силоксанові каучуки й покриття).
34. Здійснити схему перетворень: метан – ацетилен – бензол – стирол – полістирол.
35. Синтезувати поліметилцелюлозний і поліацетатцелюлозний полімер.
36. Показати схему синтезу нафта–ПВХ.
37. Здійснити перетворення: етан–капролактаміди–капрон.
38. Структурна будова, форма полімерних молекул хлопропену, ізо-синдіо- і атактичного.
39. Схема синтезу фталевий ангідрид → гліфталеві смоли.
40. Синтезувати полівінілацетат з ацетилену.
41. Написати структурні формули поліпропілену – ізо-, синдіо- і атактичного.
42. Схема синтезу метан → ацетилен → хлоропрен → хлоропреновий каучук.
43. Синтезувати ксантогенат клітковини.
44. Одержання карбамідо-формальдегідної смоли з природного газу.
45. Синтезуйте полімерні іоніти на основі співполімеру стиролу з дивініл-бензолом.
46. Передача ланцюга під час радикальної ВХ полімеризації на мономер.
47. Відмінність ВМС і НМС, види мономерів.
48. Синтезуйте ПМС-5 з диметилдихлорсилану та метилтрихлорсилану.
49. Запропонуйте схему одержання синдіотактичного співполімеру стиролу з метилметакрилатом з природного газу.
50. Співполімеризація. Рівняння Майо–Льюїса.
51. Організувати випуск дослідної партії емульсійного кополімеру вінілацетату й вінілхлориду, що містить 5% N-акрилоїламіноазобензолу.
52. Здійснити схему перетворень тетрахлорид кремнію–диметилдихлорсилан–полідиметилсилоксан.

53. Навести схему реакції теломеризації етилену.
54. Організувати випуск пастоподібного поліакриламід у.
55. Навести схему одержання полімерного целулоїду.
56. Здійснити схему перетворень етан–бутан–бутадиєн–дивінільний каучук.
57. Синтезувати штучний полімерний ацетатний шовк.
58. Співполімеризація під час радикальної полімеризації стиролу з дивінілбензолом.
59. Налагодити випуск епоксидного клею на основі фенолу й ацетону.
60. Синтезувати поліакриламід з пропілену.
61. Зшивання натурального каучуку сіркою, киснем і пероксидами.
62. Здійснити схему перетворень фенол+формальдегід–резит.
63. Навести приклади 4 видів ініціаторів радикальної полімеризації.
64. Молекулярна маса ВМС під час полімеризації й поліконденсації.
65. Навести приклади каталізаторів Циглера–Натта.
66. Написати схему синтезу метан–ацетилен–бензол–ксилол–терефталева кислота–поліетилентерефталат.
67. Аніонна полімеризація пропілену, умови проведення.
68. Здійснити схему перетворень етан – бутан – бутадиєн-дивінільний каучук.
69. Навести механізм ствердіння-зшивання карбамідо-формальдегідного олігомера.
70. Синтезувати фенолоформальдегідні смоли.
71. Запропонуйте схему одержання новолакової смоли й резиту, використовуючи кам'яне вугілля.
72. Механізм реакції зростання, обриву й передачі ланцюга під час радикальної полімеризації хлоппропену.
73. Налагодити випуск пінополіуретанового теплоізоляційного матеріалу.
74. Схема синтезу бензен–фенол–феноласти.
75. Пластифікатори ПВХ, зовнішні і внутрішні пластифікатори, температура текучості паст і пластизолів ПВХ.
76. Написати рівняння реакції одержання полівінілового спирту, поліакриламід у й полідиметилсилоксану.

- 77.Тривалий час вінілхлорид – мономер одержували гідрохлоруванням ацетилену. Тепер виробництво його базується на використанні етилену. Виходячи з хімізму процесів і вартості вихідних продуктів, зробити приблизну оцінку ціни полівінілхлориду, одержаного за цими методами, якщо вартість ацетилену в три рази вища за ціну етилену.
- 78.Синтезувати стереорегулярний ізотактичний поліізопрен.
- 79.Здійснити схему перетворень карбід кальцію–ПВХ.
- 80.Синтез і властивості поліамідів.
- 81.Синтез і властивості поліуретанів.
- 82.Полімеризація з розкриттям циклу циклотетраоксиметилену.
- 83.Синтез і властивості поліетилену й поліпропілену.
- 84.Синтез і властивості поліакрилатів.
- 85.Синтез і властивості амінопластів та ДСП й ДВП на їх основі.
- 86.Вулканізація ізопренового каучуку сіркою й меркаптанами..
- 87.Особливості полімеризації алільних мономерів, самовиродження ланцюга.
- 88.Синтез і властивості поліетилену й поліпропілену.
- 89.Дегідрохлорування ПВХ.
- 90.Блок-співполімеризація, прищеплена полімеризація ВХ на поверхні матриці.
- 91.Синтез і властивості полістиролу.
- 92.Синтез і властивості полівінілхлориду.
- 93.Наведіть приклади термостабілізаторів, фотостабілізаторів і антипіренів ВМС.
- 94.Синтез і властивості поліакрилонітрилу й поліакриламідів.
- 95.Синтез і властивості поліхлоропрену і 1,3-бутадієну.
- 96.Поняття про галогеновмісні ВМС. Класифікація і номенклатура .
- 97.Механізм радикальної полімеризації галогеновмісних мономерів.
- 98.Практичні методи здійснення полімеризації. Виробництво полівінілхлориду в суспензії
- 99.Виробництво виробів з жорсткого полівінілхлориду.
100. Виробництво виробів з м'якого полівінілхлориду.
101. Виробництво виробів з пінополівінілхлориду.

102. Виробництво полівінілхлориду в масі.
103. Фізична і хімічна деструкція хлорвмісних полімерів.
104. Принципи стабілізації галогеновмісних полімерів.
105. Властивості та застосування жорсткого і м'якого пінополівінілхлориду.
106. Властивості і застосування політетрафторетилену та сополімерів тетрафторетилену, політрифторхлоретилену та сополімерів трифторхлоретилену, полівінілфториду, полівініліденфториду та сополімерів вініліденфториду.
107. Синтез та властивості хлоропренових каучуків.
108. Склад призначення інгредієнтів для гумових сумішей на основі хлоропренових каучуків.
109. Наповнювачі, підсилювачі, пластифікатори для хлоропренових гумових виробів.
110. Визначити реакційну схему одержання співполімеру стиролу з метилмета-крилатом з природнього газу.
111. Синтезувати блок-сopolімер з пара-дівінілбензолу і малеїнового ангідриду.
112. Визначити середню ступінь сополімеризації еквімолярних кількостей етилену і пропілену, при конверсії мономерів 50%.
113. Запропонувати рівняння реакції одержання полівінілового спирту, поліакриламід у і полідиметилсилоксану з відповідних мономерів.
114. Дати оцінку використанню хімічних перетворень макромолекул для хімічного і структурно-хімічного модифікування полімерних матеріалів і виробів.
115. Здійснити схему перетворень етилен — синтетичний каучук.
116. Написати механізм реакції полімеризації акрилонітрилу в присутності третбутилгідропероксиду.
117. Синтезувати поліметилцелюлозний та поліацетатцелюлозний полімер.
118. Привести схему синтезу фталевий ангідрид → гліфталеві смоли.
119. Синтезувати найкоротшим шляхом ксантогенат клітковини.
120. Синтезуйте ПМС-5 з диметилдихлорсилану та метилтрихлорсилану.

## ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК

### 1

1,4-поліпентадієн-1,3, 69, 308

### 2

2,3-епоксибутан, 199, 308

2,4-дихлорбензоїл, 308

### А

Акриламід, 233, 308

Акрилова, 309

Активатор, 308

Амінопласти, 5, 193, 308

### Б

Бензол, 210, 308

Бутадієн, 19, 46, 308

### В

Вініліденфторид, 185, 308

вінілхлорид, 9, 11, 151, 305

Вінілхлорид, 19, 46, 94, 95, 151, 155,  
156, 308

Вулканізація, 5, 212, 215, 217, 246,  
248, 266, 277, 281, 299, 300, 305,  
308

### Г

Гексадекан, 210, 308

Гексаметилендіамін, 308

Гексан, 210, 308

Гексафторпропілен, 308

Гелеутворення, 308

Гель-ефект, 177, 308

Гептан, 210, 308

### Д

Декан, 210, 308

Диметилформамід, 308

Додекан, 210, 308

Додецилмеркаптан, 308

### Е

Енергія активації, 36, 42, 259, 265,  
280, 308

Енергія когезії, 308

Епоксидна смола 5, 199, 310

Епоксидетан 308

Епоксипропан, 308

Етан, 304

Етерифікація, 111, 308

Етиленглікольтерефталат, 308

Ефект дисперсійний, 308

Ефект орієнтаційний, 308

Ефект сусідньої групи, 241, 308

Ефір петролейний, 309

Ефір ціаноетиловий, 308

### З

Зшивання, 5, 25, 135, 243, 245, 246,  
249, 250, 266, 281, 297, 304, 309

Зшиті полімери, 24, 136, 310

### І

Ізомерія, 139, 309

Ізопрен, 309

Ізофорон, 309

Інгібітор, 309

Ініціювання, 32, 33, 47, 50, 56, 57, 63,  
256, 298, 309

- Й**  
Йонний зв'язок, 309
- К**  
Каталізатор, 47, 101, 309  
Катіоніт, 309  
Каучук, 83, 309  
Кислота, 309  
Конформація, 243, 309  
Кристалічність, 81, 148, 241, 296, 298, 309
- Л**  
Лінійні полімери, 24, 129, 232, 296, 310  
Льюїса кислота, 57, 64, 124, 131, 298, 303, 309
- М**  
Метакрилова кислота, 233, 309  
Метилетилкетон, 309  
Метилметакрилат, 46, 309  
Молекулярна маса, 3, 7, 26, 60, 158, 167, 185, 260, 270, 276, 284, 296, 298, 300, 302, 304, 309  
Молекулярно-масовий розподіл, 4, 61, 62, 121, 133, 300, 309
- Н**  
Найлон-6,6, 309
- О**  
Октаметилциклотетрасилоксан, 309  
Октан, 210, 309  
Олігомер, 309  
Основний, 130, 164, 309
- П**  
Пентан, 210, 311  
Пероксид бензоїл, 309  
Пінополівінілхлорид, 173, 174, 309  
Пластифікатор, 310  
Поліакрилати, 5, 232, 301, 311  
Поліакрилонітрил, 5, 17, 192, 232, 310  
Поліамід, 16, 309  
Поліамідування, 127, 310  
Поліацетальдегід, 145, 309  
Полівінілацетат, 18, 76, 190, 310  
Полівініліденхлорид, 18, 76, 310  
Полівінілфторид, 76, 184, 310  
Полідиметилсилоксан, 76, 310  
Поліетерифікація, 310  
Поліетилакрилат, 311  
Поліетилентерефталат, 125, 310  
Полієфір, 309  
Полієфірні, 5, 195, 198, 310  
Поліізобутилен, 17, 76, 310  
Поліізопрен, 18, 76, 310  
Поліконденсація, 4, 109, 110, 111, 124, 128, 135, 296, 299, 310  
Полімери, 5, 25, 43, 49, 55, 84, 142, 143, 179, 192, 229, 240, 282, 289, 297, 302, 310  
Полімеризаційне наповнення ПВХ, 105, 310  
Полімеризація, 3, 4, 5, 49, 54, 56, 58, 59, 60, 61, 65, 66, 67, 88, 95, 96, 142, 147, 152, 155, 158, 177, 178, 288, 297, 299, 305, 310  
Поліметилметакрилат, 18, 77, 191, 310  
Поліоксіетилен, 76, 310  
Поліорганосилоксани, 5, 227, 301, 311  
Поліпропілен, 4, 76, 149, 310  
Полісилоксан, 16, 310  
Полістирол, 17, 77, 149, 310, 311  
Політетрафторетилен, 5, 18, 179, 180, 310

Політетрафторхлоретилен, 310  
 Поліуретани, 5, 127, 231, 232, 310  
 Поліхлортрифторетилен, 76, 310  
 Прискорення анхімерне, 311

**Р**

Реактопласти, 311  
 Реакції поліконденсації, 311  
 Реакції стереоспецифічні, 311  
 Реакції циклізації, 4, 116, 311  
 Регулятор, 95, 156, 182, 311  
 Рекомбінація, 311  
 Рівняння Арреніуса, 311  
 Рівняння Хагінса, 29, 311  
 Розгалужені, 24, 296, 310  
 Розподіл за Флорі, 311

**С**

Середньо числова, 309  
 Сечовино-формальдегідні смоли,  
 310  
 Синтетичний полімер, 19, 309  
 Смола карбамідо-формальдегідна,  
 311  
 Спирт полівініловий, 311  
 Співполімеризація, 177, 178, 243,  
 290, 292, 298, 299, 303, 304, 311  
 Стабілізатор, 95, 156, 162, 311  
 Стереорегулярні полімери, 21, 300,  
 310  
 Стереорегулярність, 311

Стиромаль, 311

**Т**

Тактичність, 140, 311  
 Теорія ламелярна, 311  
 Теорія міцелярна, 311  
 Теорія складання ланцюгів, 73, 311  
 Точка гелеутворення, 311  
 Тринітроцелюлоза, 311  
 Трифторетилен, 311

**Ф**

Фенолоформальдегідні смоли, 310  
 Фріделя-Крафтса каталізатор, 265,  
 309

**Х**

Хлоропреновий каучук, 200, 211,  
 309

**Ц**

Целулоїд, 230, 311  
 Циглера-Натта каталізатор, 101, 309  
 Циклосилоксани, 129, 311  
 Ціакрин, 192, 311

**Ш**

Швидкість, 3, 35, 37, 39, 49, 61, 62,  
 90, 158, 238, 255, 259, 263, 266,  
 298, 300, 310

## БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК

1. Тагер А.А. Физико-химия полимеров.-Изд.2-е.-М.: Химия, 1968. - 536 с.
2. Оудиан Дж.Основы химии полимеров / Пер. с англ. Под ред. Коршака В.В. М.:Мир,1974. - 614 с.
3. Анохін В.В.Хімія і фізико-хімія полімерів. - К.:Вища школа,1971. - 372 с.
4. Иванчев С.С. Радикальная полимеризация. - Л.:Химия, 1985. - 280 с.
5. Шварц М. Анионная полимеризация /Пер.с англ. Под ред. Н.С. Ениколопяна. - М.:Химия, 1971. - 669 с.
6. Чирков Н.М. Полимеризация на метало-комплексных катализаторах. Н.М.Чирков, П.Е.Матковский, Ф.С.Дячковский.-М.:Химия,1976. - 416 с.
7. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. -Изд.2-е М.:Наука, 1966.-299 с.
8. Липатов Ю.С. и др.Справочник по химии полимеров. – К.: Наук. Думка, 1972. - 536 с.
9. Воробьев В.А.Технология полимеров. В.А.Воробьев, Р.А.Андрианов. М.Высшая школа,1971. - 360 с.
- 10.Брык М.Т. Полимеризация на твердой поверхности неорганических веществ. – К.:Наукова думка,1981. - 288 с.
- 11.Курта С.А. Взаимодействие хлористого винила с поверхностью дисперсных окислов: Автореф. дис. на соиск. уч. ст. канд. тех. наук. Спец. 02.00.16-химия и технология композиционных материалов.С.А.Курта. -Львов, 1988. - 22 с.
- 12.Курганский В.С. Кинетика синтеза и физико-химическое изучение пероксидных полимерных ПАВ на основе малеинового ангидрида: Автореф. дис. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук.Спец.02.00.04 –физическая химия. - Львов, 1984. - 16 с.
- 13.Морган П.У. Поликонденсационные процессы синтеза полимеров /Пер.с англ. Л.:Химия. - 448 с.
- 14.Хувинк Р., Ставерман А. Химия и технология полимеров Пер.с нем. под ред. М.М.Котона - М.:Химия, 1965. -Т.1. – 676 с; Т.2. – 512 с.
- 15.Хэм Д. Сополимеризация /Пер.с англ. под ред. В.А. Кабанова. - М.:Химия,1971 . - 616 с.

16. Зильберман Е.Н. Получение и свойства поливинилхлорида. - М.:Химия, 1968. - 432 с.
17. Гузеев В.В. Исследование и разработка композиционных материалов на основе ПВХ: Автореф. дис. на соиск. уч. ст. докт. хим. наук. Спец. 02.00.16-химия и технология композиционных материалов. -М., 1979. - 45 с.
18. Кирпичников П.А., Аверко-Антонович Л.А., Аверко-Антонович Ю.О. Химия и технология синтетического каучука. - Л.: Химия, 1978. - 480 с.
19. Бабасян Е.Б., Рахманькова Т.Н. Основы технологии синтеза хлоропренового каучука. - М.:Химия, 1971. - 200 с.
20. Иванчев С.С. Реакции в полимерных системах. - Л.:Химия, 1987. – 304 с. Иванчев С.С и друг.
21. Промышленные хлорорганические продукты: Справочник / Под. ред. Л.А.Ошина. – М.: Химия, 1978. – 624 с., ил.
22. Курта С.А., Хабер М.В., Федорченко С.В. Синтез карбамідоформальдегідних смол на основі форконденсату // Хімічна промисловість України. - 2001. - № 6(47). - С.40–44.
23. Курта С.А., Федорченко С.В., Хабер М.В. Модифікація карбамідоформальдегідних смол на стадії поліконденсації // Питання хімії та хімічної технології. - 2002. - № 3. - С.77–80.
24. Курта С.А., Закржевський О.Ю. Вивчення сумісної утилізації сірковмісних і хлорорганічних відходів // Вопросы химии и хим. технологи. - 2006. -№2. - С.158–160.
25. Вирпша З., Бжезинський Я. Аминопласти. – М.: Химия, 1972. – 344 с.
26. Курта С.А. Хімія і технологія хлорорганічних сполук. Монографія. “Плай” ЦІТ Прикарпатського нац. У-ту ім. Василя Стефаника, опуб. 12.03.2009р, - 262с., тираж 300, м.Івано-Франківськ. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір в Україні № 30576 від 08.10.2009 р.
27. Курта С.А. Будова речовини, навчально-методичний посібник, ВДВ ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника м.Івано-Франківськ, 2007 р.,-162 с. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір. № 25395, від 20.08.2008р.МОН України.

- 28.С.А.Курта, О.Ю.Закржевський, М.С.Курта, О.Л.Воронич, Н.В. Іванишак // Поліконденсація хлорорганічних та сульфідовмісних відходів на поверхні розділу фаз.// Фізика і хімія твердого тіла. Івано-Франківськ. ISSN 1729-4428 // 2010р.,т.11, №3, с.696-701.
- 29.Курта С.А.,Лучкевич Є.Р., Матківський М.П. Хімія органічних сполук. Підручник для вищих навчальних закладів. – Івано-Франківськ: Прикарпат.нац.ун-т ім. В.Стефаника, 2013. – 599 с. вид-во. Прикарпат. нац. у-ту. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.. № 52578,від 13.12.2013 р. МОН України, держдепартамент інтелектуальної власності.
- 30.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 19.12.2013 р. МОН України, держдепартамент інтелектуальної власності.
- 31.Федорченко С.В., Курта С.А. Хроматографічні методи аналізу // Навчальний посібник. УДК 543.544, ББК24.471, вид-во. Прикарпат. нац. у-ту. ім. В.Стефаника, м.Івано-Франківськ, 2012р.-146с. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.. № 52697,від 19.12.2013 р. МОН України, держдепартамент інтелектуальної власності.
- 32.S.Kurta., A.Zakrhevsky, M.Kurta. Utilization of chloroorganic waste by their catalytic copolymerization. // Polimery. ISSN0032-2725 // Polska, 2007. – 52, №1. – P.51–55.
- 33.S.Kurta, A.Zakrhevsky, M.Chaber. Utilization of chloroorganic waste by method their catalytic copolymerization. // Polymers of special applications // Radom university of technology. – Radom (Polska), 2007, monografie ISSN 1642-5278. – P.100–107.
- 34.Закржевский А.Ю., Курта С.А. Получение тиоколоподобных полимеров из хлорорганических отходов производства 1,2-дихлорэтана. // Тези доп. III Всеукраїнської конф. молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії. – Харків, 2005. – С.42.
- 35.Курта С.А., Закржевський О.Ю. Технологічні особливості переробки хлорорганічних відходів шляхом їх сополімеризації з ненасиченою фракцією C<sub>5</sub>–C<sub>9</sub>, Курта М.С. // Східно-Європейський журнал передових технологій, 2007.

УДК 678.01: 678.07. 541.6(075.8)  
ББК 35.71. ; 35.710.;

Навчальний посібник

Курта С.А., Курганський В.С.

Хімія і технологія високомолекулярних сполук  
Третє, доповнене видання  
Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір. № 25394 від 20.08.2008 р.

В авторській редакції

Головний редактор – Головчак Василь Михайлович  
Комп'ютерна верстка – Яремко Віра Дмитрівна  
Авторська літературна редакція – Логойда Ганна Олексіївна, Курта Сергій  
Андрійович

Здано до набору „ 15” 05 2006 р. Підп. до друку „ 15” 06 2006 р.  
Формат 60x84/16. Папір офсетний.  
Гарнітура “Times New Roman”. Ум. друк. арк. 13,4.  
Тираж 400 прим. Зам. 96.

ISBN 966-640-164-9

Видавничо-дизайнерський відділ ЦІТ  
Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника  
76000, м. Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57, тел. 59-60-50  
E-mail: [vdvcit@pu.if.ua](mailto:vdvcit@pu.if.ua)