

**Т.І. Хорошилова, В.О. Хромишев,
С.В. Рябов**

ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНІ СПОЛУКИ

Мелітополь

2013

УДК 541.6:[54+53](075.8)

ББК

X 17

*Затверджено Міністерством освіти і науки України
(лист № 1/11-13720 від 10.09.2013р.)*

РЕЦЕНЗЕНТИ:

- Ю.Ю. Керча – доктор хімічних наук, професор, Заслужений діяч науки і техніки України, член-кореспондент НАН України, головний науковий співробітник ІХВС НАН України;
- В.Л. Авраменко – кандидат технічних наук, професор, завідувач кафедри хімічної технології пластмас Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут».

Хорошилова Т.І. Високомолекулярні сполуки: підручник / Т.І. Хорошилова, В.О. Хромишев, С.В. Рябов. – Мелітополь: видавництво Мелітопольського державного педагогічного університету імені Богдана Хмельницького, 2013. – 178 с.

ISBN 978-617-7055-19-7

В підручнику розглянуті сучасні уявлення про будову, властивості, синтез та хімічні перетворення полімерів. Книга містить основні розділи фізики та хімії полімерів, відомості про останні досягнення в цих галузях. Підручник призначений для студентів хімічних факультетів педагогічних університетів денної, заочної та дистанційної форми навчання.

ISBN 978-617-7055-19-7

УДК 541.6:[54+53](075.8)

ББК

© Хорошилова Т.І., Хромишев В.О.,
Рябов С.В.

© Мелітопольський державний
педагогічний університет
імені Богдана Хмельницького

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА АВТОРІВ	7
РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНІ СПОЛУКИ.....	9
1.1. Історичний нарис розвитку хімії високомолекулярних сполук.....	9
1.2. Основні поняття хімії високомолекулярних сполук	18
1.3. Різниця між високо- і низькомолекулярними сполуками	19
1.4. Особливості макромолекул, як реагентів.....	20
1.4.1. Вплив сусідніх ланок.....	20
1.4.2. Макромолекулярні і надмолекулярні ефекти	21
1.4.3. Кооперативні взаємодії	23
1.5. Особливості хімічних реакцій полімерів	24
1.6. Класифікація полімерів.....	28
1.6.1. Класифікація полімерів для автоматизованого пошуку.....	28
1.6.2. Класифікація полімерів за походженням	29
1.6.3. Класифікація полімерів за хімічною природою.....	29
1.6.4. Класифікація полімерів за будовою макромолекул.....	30
1.7. Номенклатура полімерів	36
1.7.1. Номенклатура гомополімерів	36
1.7.2. Номенклатура неорганічних і елементоорганічних полімерів ..	40
1.7.3. Класифікація і номенклатура кополімерів	42
Питання для самоконтролю.....	44
РОЗДІЛ 2. СИНТЕЗ ПОЛІМЕРІВ МЕТОДОМ ЛАНЦЮГОВОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ	49
2.1. Ініціювання радикальної полімеризації	50
2.1.1. Хімічне ініціювання	50
2.1.2. Фотохімічне ініціювання.....	53
2.1.3. Радіохімічне ініціювання	54
2.1.4. Термічне ініціювання	55
2.2. Елементарні стадії радикальної полімеризації	56

2.3. Кінетика радикальної полімеризації	58
2.4. Радикальна кополімеризація	59
2.5. Іонна полімеризація.....	59
2.5.1. Аніонна полімеризація	60
2.5.2. Катіонна полімеризація	61
2.5.3. Координаційно-іонна полімеризація	62
2.5.4. Полімеризація з розкриттям циклу.....	65
2.6. Способи проведення реакцій полімеризації	68
2.6.1. Полімеризація в масі (блоці).....	69
2.6.1.1. Твердофазна полімеризація.....	69
2.6.2. Полімеризація в розчині.....	71
2.6.3. Суспензійна полімеризація	71
2.6.4. Емульсійна полімеризація.....	72
Питання для самоконтролю	74
РОЗДІЛ 3. СИНТЕЗ ПОЛІМЕРІВ МЕТОДОМ ПОЛІКОНДЕНСАЦІЇ.....	78
3.1. Особливості процесу. Вплив супутних процесів.....	78
3.2. Кінетика поліконденсації.....	80
3.3. Фактори, які впливають на молекулярну масу продуктів поліконденсації	81
3.4. Способи проведення реакцій поліконденсації.....	83
3.4.1. Поліконденсація в розтопі	83
3.4.2. Поліконденсація в розчині.....	84
3.4.3. Міжфазна поліконденсація	84
3.4.4. Поліконденсація в твердій фазі	85
Питання для самоконтролю	85
РОЗДІЛ 4. СИНТЕЗ ПОЛІМЕРІВ МЕТОДОМ ХІМІЧНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ ПОЛІМЕРІВ	88
4.1. Реакції, що перебігають без зміни ступеня полімеризації.....	88
4.1.1. Реакції внутрішньомолекулярних перетворень	89
4.1.2. Полімераналогічні перетворення.....	90

4.2. Реакції, що призводять до збільшення ступеня полімеризації	94
4.2.1. Вулканізація каучуків.....	95
4.2.2. Висихання фарб	97
4.2.3. Структурування ненасичених поліестерів для склопластиків .	100
4.2.4. Структурування епоксидних смол.....	100
4.3. Реакції, що призводять до зменшення ступеня полімеризації.....	102
4.3.1. Термічна деструкція	103
4.3.2. Деструкція за радикальним механізмом.....	104
4.3.3. Нерадикальні реакції деструкції.....	107
4.3.4. Термоокислювальна деструкція.....	108
4.3.5. Фотодеструкція. Фотоокиснення.....	110
4.3.6. Механічна деструкція.....	115
4.3.7. Деструкція під дією хімічних агентів.....	116
Питання для самоконтролю.....	117
РОЗДІЛ 5. РОЗЧИНИ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК.....	122
5.1. Ознаки істинного розчину	123
5.2. Фактори, які визначають здатність полімерів до розчинення і набрякання.....	124
5.2.1. Природа полімеру і розчинника	124
5.2.2. Гнучкість ланцюга полімеру.....	125
5.2.3. Молекулярна маса полімеру	126
5.2.4. Хімічний склад полімерів	126
5.2.5. Кристалічна структура полімеру	126
5.2.6. Температура	127
5.2.7. Мостикові хімічні зв'язки	127
Питання для самоконтролю.....	128
РОЗДІЛ 6. СТРУКТУРА І ОСНОВНІ ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ ТІЛ	130
6.1. Фізика макромолекул.....	130
6.1.1. Ідеальний клубок	130

6.1.2. Густина ланок у клубкові.....	131
6.2. Реальні ланцюги. Ефект виключеного об'єму.....	132
6.3. Гнучкість ланцюга.....	135
6.3.1. Кінетична гнучкість ланцюга.....	138
6.3.2. Природа пружності полімерів.....	140
6.3.3. Пружність ідеального клубка	141
6.3.4. Пружність полімерної сітки.....	141
6.4. В'язкопружність полімерних систем	142
6.5. Релаксаційний характер високоеластичної деформації	143
6.5.1. Релаксація деформації.....	144
6.5.2. Релаксація напруження	144
6.5.3. Явище гістерезису	146
6.5.4. Зв'язок високоеластичної деформації з будовою полімерів.....	147
Питання для самоконтролю	148
РОЗДІЛ 7. БІОДЕГРАДАБЕЛЬНІ ПОЛІМЕРНІ МАТЕРІАЛИ:	
ПРИНЦИПИ СТВОРЕННЯ І МЕТОДИ ФОРМУВАННЯ	152
7.1. Загальні уявлення про біодеструкцію полімерів	153
7.2. Деструкція природних і синтетичних полімерів у довкіллі.....	156
7.3. Методи оцінювання біодеградації полімерних матеріалів	156
7.4. Вплив будови полімерів на їхню здатність до деградації в умовах довкілля.....	158
7.5. Типи біодеградабельних полімерних матеріалів, принципи їх створення та шляхи формування.....	160
7.5.1. Синтетичні біодеградабельні полімери.....	161
7.5.2. Біодеградабельні композити, що містять синтетичні та природні полімери	164
7.5.3. Уретанумісні біодеградабельні полімерні композити.....	168
7.6. Значення біодеградабельних полімерних матеріалів	172
Питання для самоконтролю	173
ЛІТЕРАТУРА	175

*Доктору технічних
наук, професору
Івану Михайловичу
Носалевичу
присвячується*

ПЕРЕДМОВА АВТОРІВ

У 2005р. введено стандарти щодо вивчення у педагогічних університетах України курсу «Високомолекулярні сполуки», що зумовлено бурхливим розвитком полімерної хімії в усьому світі та в Україні зокрема.

Основний мотив написання цієї книги пов'язаний з відсутністю в Україні підручників з високомолекулярних сполук для студентів вищих навчальних закладах педагогічного спрямування.

При написанні підручника ми опиралися на фундаментальні праці корифеїв з полімерної хімії: І.П. Лосева, Г.С. Петрова, Ю.С. Ліпатова, Ю.Ю. Керчі, М.А. Плате, В.В. Коршака, М.С. Акутіна, Г.О. Тагера та багатьох інших.

На відміну від подібних російських видань (Ю.Д. Семчиков і В.Ф. Куренков) наш курс значно скорочено (50-70%) відповідно до навчальної програми з хімічних дисциплін для педагогічних університетів, а також ураховано вимоги до знань і умінь випускників педагогічних університетів України.

У підручнику представлені сучасні уявлення про будову, властивості, синтез і хімічні перетворення полімерів, наведені відомості про важливі природні і синтетичні полімери. Книга містить основні розділи фізики і хімії полімерів з урахуванням останніх досягнень у цих галузях.

Вперше у нашому підручнику наведено загальні уявлення про біодеградабельні полімери, принципи їхнього створення і методи формування. Цей розділ (7) написаний доктором хімічних наук С.В. Рябовим, який скористався

результатами особистих досліджень і результатами досліджень інших вчених інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України.

Підручник «Високомолекулярні сполуки» відрізняється фундаментальністю, доступністю й ілюстративністю; це дозволить студенту сформулювати повну і яскраву картину про фізичну природу і особливості полімерних сполук.

Для засвоєння курсу в повному обсязі необхідно спочатку ознайомитися з курсами «Фізика», «Фізична і колоїдна хімія» і мати елементарні знання з вищої математики.

Цей підручник призначений для студентів хімічних факультетів педагогічних університетів з напрямку підготовки 6.040101 Хімія* в рамках багатоступеневої системи навчання: бакалавр, спеціаліст, магістр; для студентів денної і заочної форм навчання, для студентів стаціонару, які працюють за індивідуальним планом, для студентів дистанційної форми навчання.

Підручник може бути корисним для аспірантів-хіміків і інженерно-технічних працівників хімічної промисловості.

РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНІ СПОЛУКИ

1.1. Історичний нарис розвитку хімії високомолекулярних сполук

Історія органічної хімії – це безперервна тріумфальна хода органічного синтезу, основне призначення якого – одержання продуктів вищої хімічної якості на основі доступної сировини здебільшого вуглеводної.

Синтез вважався успішним навіть при виході продукту лише 20-30 %, а іноді навіть 10-15 %. Негативним фактором при цьому було утворення великої кількості побічних речовин – густих мастил, асфальтоподібних смол, від яких важко було очистити цільовий продукт.

У 20-х роках ХХ століття німецький хімік-органік Герман Штаудінгер (Німеччина), спростував негативні погляди на відходи органічного синтезу.

Він проаналізував потенційну цінність органічного синтезу, звернув увагу на полімерну природу смолоподібних речовин, на їхню подібність до природних речовин типу каучуків. Однак для доведення єдиної високомолекулярної основи каучуку і побічних речовин органічного синтезу знадобляться роки.

Наукова діяльність Г. Штаудінгера упродовж 1920-1930 рр. слугувала поштовхом для великих відкриттів у галузі хімії: побічні речовини органічного синтезу перетворилися в привабливий об'єкт дослідження. Підґрунтям хімії високомолекулярних сполук зі своїми теоріями і методами стала органічна хімія, яка до цього не мала поняття про макромолекулу. Нова хімія обіцяла стати постачальником нових синтетичних матеріалів – каучуків, волокон, смол, які до цього використовувалися лише природного походження. Становлення хімії високомолекулярних сполук було нелегким. 1920-1930-ті роки – період «великих суперечок» Штаудінгера і його прихильників з хіміками-органіками і представниками колоїдної хімії за визнання існування макромолекул. Останні розглядали каучук і всі природні полімери як низькомолекулярні речовини, які під дією фізичних сил тяжіння перетворюються в

колоїдні частки. Вони розуміли, що одержання полімерів із мономерів – реальний факт, доведений ще А. М. Бутлеровим, який відкрив реакції полімеризації ізобутилена і пропілена в димери, тримери та ін. Також вони визнавали, що натуральний каучук – це також полімер ізопрена, але не зважали на ступінь полімеризації, який може досягати значень десятків, сотень, тисяч одиниць.

Тим часом у 1922р. Г. Штаудінгер разом зі своїм співробітником І. Фрітчем експериментально довів існування високомолекулярних сполук, які складаються з великих молекул, атоми яких з'єднані між собою силами хімічних ковалентних зв'язків.

В 1934 р. Г. Штаудінгер і В. Хейр відкрили реакцію тривимірної полімеризації і встановили залежність між молекулярною масою полімеру і в'язкістю його розчину, на основі чого Г. Штаудінгером було розроблено віскозиметричний метод визначення молекулярної маси високомолекулярних сполук (ВМС). У 1953 р. Г. Штаудінгеру присуджено Нобелівську премію «За визначні заслуги в дослідженнях високомолекулярних сполук».

Отже, наука про високомолекулярні сполуки як самостійна область знання почала розвиватися в 20-30-х роках ХХ століття. Неможливо перерахувати всіх учених, які зробили значний внесок у формування нової науки. Можна лише згадати деякого з тих, хто брав участь у формуванні основних положень ВМС: крім Г. Штаудінгера це також Г. Марк, П. Флорі, Г.А. Александров, Ю.П. Лазуркін, В.А. Каргін, М.Ф. Волькенштейн. Роботи цих учених дозволили встановити ланцюговий характер і механізм гнучкості макромолекул, пояснити і кількісно описати основні властивості полімерів і їхніх розчинів.

Виробництво синтетичних полімерів у промисловості розпочалося в 1906 році, коли Л.Бакеланд запатентував і організував виробництво бакелітової смоли – продукту конденсації фенолу і формальдегіду. Фенолоформальдегідна смола при нагріванні перетворювалася в тривимірний нерозчинний продукт, який використовувався для виготовлення електротехніч-

них приладів, акумуляторів, розеток та ін. У. Карозерс, К. Циглер, Д. Натта відкрили людству поліаміди і поліолефіни.

Завдяки Г.Форду перед Першою світовою війною зафіксовано бурхливий розвиток автомобільної промисловості з використанням натурального, а згодом і синтетичного каучуку. Виробництво синтетичного каучуку було організоване перед Другою світовою війною в Радянському Союзі, Англії, Німеччині, США. В цей період розпочалося промислове виробництво полістирену, полівінілхлориду, поліметилметакрилату (органічного скла), без якого неможливим було б масове літакобудування в роки війни.

Після війни відновилося виробництво поліамідного волокна і тканин (капрон, найлон), розпочатого ще до війни. Під час війни це виробництво було спрямоване на випуск парашутів.

В 50-х роках ХХ століття розроблено поліестерне волокно, завдяки чому почали виробляти лавсанові тканини на його основі. Трохи пізніше освоєно виробництво волокон з пропілену і волокна нітрон (штучна шерсть) з поліакрилонітрилу. Ці волокна і сьогодні використовують для виробництва одягу, в промисловості. Часто їх поєднують з натуральними волокнами целюлози (бавовна) або білків (шерсть, шовк).

Відкриття в середині 50-х років ХХ століття каталізаторів Ціглера-Натта і швидке їх освоєння промисловістю призвело до появи полімерів на основі поліолефінів: в першу чергу, поліетилену і поліпропілену низького тиску, а також стереорегулярних полімерів, здатних до кристалізації. Потім були впроваджені у виробництво поліуретани і пористі матеріали (поролони), а також полісилоксани – елементоорганічні полімери, які мають підвищені термостійкість та еластичність.

В 60-70-х роках ХХ століття синтезовано унікальні полімери: ароматичні поліаміди, полііміди, поліестери, поліестеркетони та ін., для яких характерне поєднання високої міцності та термостійкості.

Період розроблення та освоєння основних полімерних матеріалів завершився в 70-х роках ХХ століття.

У Росії період інтенсивного розвитку хімії високомолекулярних сполук зафіксовано з 1930-х років. Вперше у світі тут розпочато інтенсивний розвиток виробництва синтетичного каучуку на основі бутадієну за способом С. В. Лебедева. В 1950-х роках одержано перші зразки стереорегулярних полімерів, розроблено способи одержання різноманітних кремнійорганічних сполук, а на їхній основі організовано виробництво пластмас і еластомерів. Велика заслуга в розвитку хімії кремнійорганічних сполук належить К.А. Андріанову, в розвитку елементоорганічних сполук – В.В. Коршаку.

В Україні в 1958 р. на базі лабораторії високомолекулярних сполук Інституту органічної хімії АН СРСР було засновано Інститут хімії полімерів і мономерів АН СРСР (нині Інститут хімії високомолекулярних сполук (ІХВС НАН України) – це перший в Україні науково-дослідний інститут полімерного профілю. В ІХВС НАН України розроблено наукові основи синтезу полімерів і кополімерів з уретановими, імідними, амідними, карбонатними, акрилатними, іоногенними і іншими функціональними групами і одержано на їхній основі нові полімерні матеріали. Інститут є передовим центром хімії, фізико-хімії і фізики полімерів, де плідно працює наукова школа, яка одержала міжнародне визнання. Значний внесок у хімію ВМС зроблено видатними вченими цього інституту: академіком НАН України Ю.С. Ліпатовим, членкор. НАН України Ю.Ю. Керчою, академіком НАН України Є.В. Лебедєвим, докторами хімічних наук В.В. Шиловим, В.В. Грековим, В.В. Шевченком, Л.М. Сергєєвої, В.П. Привалко, А.П. Грековим, Н.А. Галатенко, В.К. Грищенком, С.І. Омельченко.

З 1979р. Інститут хімії високомолекулярних сполук видає «Полімерний журнал», де висвітлюються досягнення з хімії та фізики полімерів, полімерних матеріалів та композитів.

В ІХВС НАН України розвиваються такі новітні напрямки, як синтез кремнійорганічних гіперрозгалужених олігомерів-прекурсорів, антикорозійних покриттів і адгезивів, а також їх похідних для одержання нанокompозитних матеріалів з функціями поліелектролітів, комплексоутворювачів, іоноп-

ровідних мембран, адсорбентів та ін. В цьому напрямку плідно працюють доктор хімічних наук С.В. Рябов, кандидат хімічних наук Л.В. Кобріна та ін.

З метою підготовки кадрів з полімерних матеріалів для промисловості з 1955 року у вищих навчальних закладах України відкриваються нові спеціальності з хімії і технології пластичних мас, гуми, синтетичних волокон, покриттів, фотоматеріалів та ін.

У 1955 році відкрились нові спеціальності з технології пластичних мас і технології гуми в Дніпропетровському хіміко-технологічному інституті ім. Ф.Е. Держинського (ДХТІ). Кафедру технології пластичних мас очолила доктор хімічних наук, професор Н.К. Мощинська. Наукова школа професора Н.К. Мощинської присвячена синтезу мономерів, полімерів та пластифікаторів на основі ароматичних вуглеводнів – продуктів коксохімічного виробництва. Одержано арено-формальдегідні смоли і аренопласти на їх основі.

Згодом в ДХТІ з кафедри технології пластичних мас виділились кафедра хімічної технології високомолекулярних сполук і кафедра пластмас та фото-, нано- і поліграфічних матеріалів. Завідувачами цих кафедр відповідно є доктор хімічних наук, професор М.Я. Кузьменко і доктор хімічних наук, професор, заслужений діяч науки і техніки М.В. Бурмістр.

З 2006 року ДХТІ перейменовано в державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет». В університеті розробляють методи синтезу нових мономерних, олігомерних та високомолекулярних сполук, методи отримання модифікаторів та стабілізаторів полімерних матеріалів, методи синтезу нанокompatитів та полімерних матеріалів з іонною провідністю, проводяться дослідження взаємозв'язку «склад - структура - властивості» в синтезованих полімерних матеріалах.

Три випускники кафедри технології пластичних мас стали членами Національної академії наук України:

- з 1985р. д.х.н., професор В.П. Кухар – дійсний член НАН України;
- з 2005р. д.х.н., професор В.В. Шевченко – член кореспондент НАН України;

- з 2012р. д.х.н., професор О.І. Колодяжний – член кореспондент НАН України.

Вагомий внесок у підготовку фахівців з хімії та технології високомолекулярних сполук і розвиток науки про високомолекулярні сполуки внесли вчені цього університету – доктори наук, професори: М.О. Лошкар'юв, М.С. Ровінський, О.О. Абражанова, Г.І. Шаханов, І.В. Коваль, О.В. Черваков, лауреат Державної премії України Ю.Р. Колеснік, а також кандидати наук, доценти: З.Г. Кисліцина, В.С. Кравцов, Ю.М. Кобельчук, В.В. Рябенко, П.І. Баштаник, І.П. Буряк, В.М. Вішневецький, Т.В. Будіна.

У 1958 році відкривається нова спеціальність з технології пластичних мас і синтетичних канчуків у Львівському політехнічному інституті («Львівська політехніка»). Кафедру очолив всесвітньо відомий вчений Б.І. Болдирев. Наукові дослідження з теоретичних основ та закономірностей процесів переробки реактопластів, формування виробів з гідрогельних матеріалів, з теорії дисково-шнекової екструзії проводили вчені кафедри: доктор хімічних наук, професор О.В. Суберляк, доктор хімічних наук, професор Е.О. Спорягін. У 1958 році спеціальні предмети з хімії та переробки полімерів і пластмас читали доцент М.П. Ромашкін, кандидат технічних наук В.Ф. Яворовська, асистент Г.А. Волошин. У 1965 році стала профільною кафедра «Хімічна технологія і переробка пластичних мас і технологія синтетичного каучуку». Очолила кафедру кандидат технічних наук В.Ф. Яворовська.

З 1973 кафедру очолив доктор технічних наук, професор О.І. Сошко. Провідним напрямком стає розроблення вискоефективних полімервмісних мастильно-охолоджувальних технологічних засобів для різання металевих та неметалевих твердих і надтвердих матеріалів.

Паралельно у 1976 року на кафедрі розвивався новий науковий напрямок – синтез та застосування полімерів медичного призначення, який очолив доктор хімічних наук, професор О.В. Суберляк. З 1964 до 1994 року у «Львівській політехніці» було підготовлено 1900 фахівців з переробки полімерних матеріалів.

В 1958 році в складі хіміко-технологічного факультету Київського технологічного інституту легкої промисловості України (КТІЛПУ) було створено першу в Україні кафедру технології хімічних волокон (ТХВ). Засновником кафедри ТХВ і її незмінним керівником упродовж 25 років (1958-1984 рр.) був доктор технічних наук, професор, заслужений працівник вищої школи О.В. Юдін. За період існування кафедри до 1998 року для промисловості хімічних волокон підготовлено більше 3000 інженерів-технологів.

У 1998 році кафедра ТХВ була реорганізована у кафедру технології переробки пластмас і еластомерів, яку очолив доктор технічних наук, професор, заслужений діяч науки і техніки, академік інженерної академії України В.В. Анохін. Під його керівництвом виконуються роботи щодо створення спеціальних клеїв, а під керівництвом кандидата технічних наук В.І. Власенко – роботи щодо створення волокон для одягу спеціального призначення.

У 1992 році КТІЛПУ перейменовано у Державну академію легкої промисловості України (ДАЛПУ). З 1993 року завідувачем кафедри технології переробки пластмас і еластомерів (ТППЕ) стає доктор технічних наук, професор В.О. Пахаренко, вся науково-виробнича діяльність якого присвячена створенню нових композиційних полімерних матеріалів і способам їхньої переробки, створенню самозатухаючих і негорючих матеріалів електротехнічного призначення, теоретичним і експериментальним дослідженням переробки відходів легкої, харчової та хімічної промисловості у виробі народного споживання. Для посилення впливу кафедри ТППЕ на розвиток галузі пластмас в Україні створюється асоціація «Пластмаси України», президентом якої обрано В.О. Пахаренко. Асоціація об'єднує основні кафедри України з технології одержання і переробки пластмас і еластомерів (Дніпропетровський хіміко-технологічний університет, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Національний університет «Львівська політехніка», Мелітопольський державний педагогічний університет імені Богдана Хмельницького та ін.).

У 1999р. ДАЛПУ перейменовано в університет технології та дизайну, а в 2001р. – навчальний заклад отримує статус національного університету (КНУТД).

Підготовка інженерних кадрів з технології пластичних мас почалася в 1959 році в Харківському політехнічному інституті (нині національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»). Як самостійний підрозділ кафедра функціонує з 1965 року. Першим завідувачем кафедри був доцент Б.М. Руденко, який зробив вагомий внесок в організацію навчального процесу і становлення її матеріальної бази. З 1966 по 1980 рік кафедру очолював доктор технічних наук, професор І.М. Носалевич, який започаткував і розвинув науковий напрямок: використання коксохімічної сировини для одержання будівельних матеріалів, модифікація полімерних матеріалів і композиційних систем на їх основі. Вагомий внесок у наукову роботу кафедри зробили професори П.П. Карпукін, Г.Л. Юхновський, доценти Ф.Ф. Чешко, К.І. Ратнікова, Н.В. Прилуцька, В.М. Кузнєцова, А.А. Штурман.

З 1980 року кафедрою завідує кандидат технічних наук, професор В.Л. Авраменко. На кафедрі працюють кандидати технічних наук, доценти: А.В. Близнюк, Л.Ф. Подгорна, Н.Г. Попова, А.М. Черкашина, А.Н. Рассоха, В.В. Лебедев, О.А. Данилюк, кандидат хімічних наук, доцент Д.А. Мішуров.

Кафедрою технології пластичних мас ведеться наукова робота зі створення функціональних полімерних матеріалів, компаундів фотохімічного тверднення, створення захисних покриттів, клеїв та герметиків, інтенсифікації хімічних процесів структурування реакційно здатних олігомерів і полімерів.

З 1961 року понині кафедра підготувала 2300 спеціалістів, в тому числі для зарубіжних країн: Болгарії, Німеччини, Польщі, Куби, Монголії, Перу, Угорщини, Іраку та Ірану.

З 1971 року інженерів-технологів почала готувати Рубіжанська філія Харківського політехнічного інституту, який в 1985 році перейменували у Северодонецький технологічний інститут. Кафедру високомолекулярних

сполук, лаків і фарб очолював доктор хімічних наук, професор В.З. Маслош. Також на цій кафедрі працювали викладачами кандидат хімічних наук, доцент Н.М. Воронцова, кандидат технічних наук, доцент Т.І. Хорошилова.

В цьому короткому огляді названі вищі навчальні заклади (ВНЗ) та науково-дослідні інститути, які одні з перших почали готувати кадри з високомолекулярних сполук і виконали свою основну задачу: навчили і виховали висококваліфікованих фахівців, які створили багатотонажні виробництва полімерів на Україні.

У 1958 році в м. Северодонецьку Луганської області організовано дослідно-конструкторське бюро синтетичних продуктів, на базі якого збудовано Северодонецький завод склопластиків (СЗС) – перший завод склопластиків не тільки в Україні, а й у всьому Союзі Радянських Соціалістичних республік (СРСР). Першу продукцію СЗС почав випускати уже у 1961 році - склопластикові листи, склопластикові труби малого діаметру (до 10 см), склонаповнювачі, прес-матеріали типу АГ-4 і ДСВ; пізніше склопластикові труби до 2,4 м в діаметрі, склопластикові ємності об'ємом до 100 м³ для затарювання кислот, наприклад, хлоридної. В складі Северодонецького хімічного комбінату вирости заводи мономерів і полімерів. Завод мономерів виробляв адипінову, себацінову кислоти, ε-капролактам та ін. Завод полімерів – поліетилен високого тиску, полівінілацетат, полівініловий спирт, поліацеталі, вироби з кополімерів акрилонітрилу, бутадієну і стирену, наприклад марки АБС та ін.

На Рубіжанському хімічному комбінаті організовані виробництва ненасичених олігоестерів, карбамідних смол і виробів на їх основі. У місті Горлівка Донецької області збудовано завод з виробництва полістирену. У місті Калуші Івано-Франківської області – виробництво полівінілхлоридних полімерів. В 1960-1970 роках на Україні були побудовані і почали давати промислову продукцію заводи: Лисичанський завод гумових виробів, Дніпропетровський і Білоцерківський шинні заводи, Київське, Черкаське і Чернігівське об'єднання з випуску хімволокна, Житомирський завод хімволокна, Дніпропетровський лакофарбний завод та ін. Першими інженерними кадрами всіх

названих виробництв були випускники Українського державного хіміко-технологічного університету (м. Дніпропетровськ), Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут», Національного університету «Львівська політехніка» та ін.

1.2. Основні поняття хімії високомолекулярних сполук

Хімічні сполуки поділяють на три групи: низькомолекулярні сполуки з молекулярною масою 500-1000, олігомери (смоли) з молекулярною масою в діапазоні 1000-10000, високомолекулярні сполуки з молекулярною масою від 10000 до 1000000 і вище. Звичайно, ці межі досить умовні.

Молекули високомолекулярних сполук називають макромолекулами. Як правило, високомолекулярні ланцюги складаються з великої кількості ланок, тобто однакових повторювальних груп атомів.

Високомолекулярні сполуки називають полімерами, якщо їх макромолекули побудовані з повторюваних ланок одного типу, і кополімерами – якщо ланки побудовані з ланок декількох типів. Сполуки, з яких одержують полімери і кополімери, олігомери і коолігомери називають мономерами. Ці назви взяті з грецької мови: «мер» – частини, «полі» – багато, «оліго» – мало, «моно» – один.

Процес утворення макромолекул з однакових мономерів називають полімеризацією.

Кількість мономерних ланок в макромолекулі називають ступенем полімеризації.

На прикладі вінілових мономерів $\text{CH}_2=\text{CHX}$, де X – функціональні групи – арил, галоген, естерна група, нітрильна та ін., можемо записати загальну формулу полімеру:



де, n – ступінь полімеризації.

Олігомери принципово відрізняються від полімерів тим, що фізичні властивості перших залежать не тільки від ступеня полімеризації, але й від природи кінцевих груп.

1.3. Різниця між високо- і низькомолекулярними сполуками

На відміну від молекул низькомолекулярних речовин макромолекули полімерів нелеткі.

Для розчинів полімерів характерні низькі швидкості дифузії.

Найбільш значна і принципова різниця між властивостями високо- і низькомолекулярних сполук виникає при поєднанні великої молекулярної маси з ланцюговою будовою макромолекули. Практично всі полімери, які виробляє промисловість, а також природні полімери органічного походження є ланцюговими. Такі ланцюгові високомолекулярні сполуки мають здібність до волокно- і плівкоутворення. І це є однією з найбільш цінних властивостей полімерів.

До унікальних фундаментальних властивостей полімерів належать високоеластичність і в'язкопружність. Високоеластичність проявляється у великих зворотних деформаціях (до 800%) під дією малих навантажень. Ця властивість найбільше реалізується в таких полімерних матеріалах, як каучук і гума.

В'язкопружність поєднує зворотну і незворотну деформацію. В'язкопружність приводить до пластичності і зниженої крихкості полімерних матеріалів, які називають пластиками.

Для розчинів полімерів характерне таке явище, як набрякання, при якому об'єм полімеру може збільшитись на порядок і більше.

Розчини полімерів мають високу в'язкість і здібність до утворення гелю. Наприклад, додавання до води 1-2% желатину викликає утворення гелю. Макромолекули можна розглядати як емні комірки для зберігання інформації, яка може бути зашифрована у вигляді певної послідовності у розташуванні різних атомних груп впродовж ланцюга. Цей принцип також реалізу-

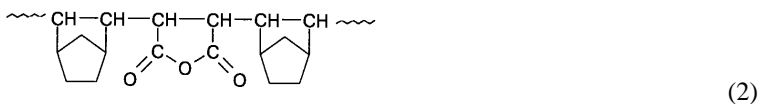
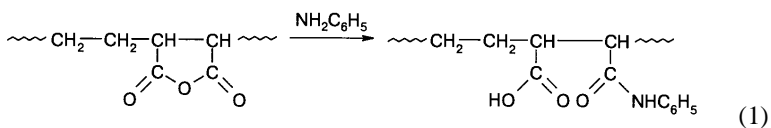
ється, де генетична інформація записується у вигляді послідовності розташування ланок, які вміщують пуринові і піримідинові основи в макромолекулах дезоксирибонуклеїнової кислоти.

Полімери, майже без винятку, мають макромолекули різної довжини, різної молекулярної маси. Отже специфічна властивість полімерів називається полідисперсністю, а макромолекули одного хімічного складу, але різної молекулярної маси, називають полімергомологами.

1.4. Особливості макромолекул, як реагентів

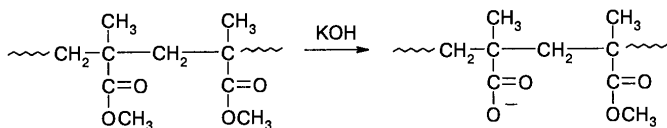
1.4.1. Вплив сусідніх ланок

Принцип Флорі наголошує, що реакційна здатність функціональних груп макромолекул не повинна відрізнятись від реакційної здатності тих же груп у низькомолекулярних сполуках. Такі приклади дійсно зустрічаються, але частіше реакційна здатність функціональних груп високо- і низькомолекулярних сполук відрізняються. Одна з основних причин такого явища – вплив сусідніх ланок. «Ефект сусіда» найбільш наглядно можна інтерпретувати на прикладі кополімерів малеїнового ангідриду з етиленом (1) та малеїнового ангідриду з норборненом (2). Ланка першого кополімеру реагує з аніліном в 100 разів швидше, ніж ланка другого кополімеру:



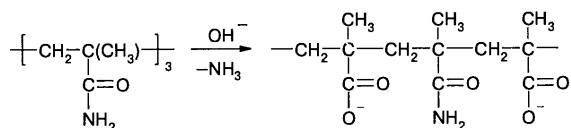
Ланки кополімеру з норборненом (2) ускладнюють доступ реагенту.

Найчастіше до виникнення «ефекту сусіда» приводить електростатична взаємодія, яка зумовлена іонізацією сусідніх ланок. Прикладом може служити гідроліз поліметилметакрилату у лужному середовищі:



Швидкість реакції гідролізу полімеру нижча порівняно з низькомолекулярним аналогом, оскільки негативні заряди груп, що піддалися гідролізу, відштовхують негативно заряджені гідроксид-іони, тому їхня концентрація під час реакції зменшується. В результаті константа швидкості реакції гідролізу поліметилметакрилату зменшується на порядок зі збільшенням ступеня гідролізу естерних груп.

Лужний гідроліз поліакриламідів:



Поява поряд з амідною групою двох карбоксилатних груп практично зупиняє процес гідролізу поліакриламідів.

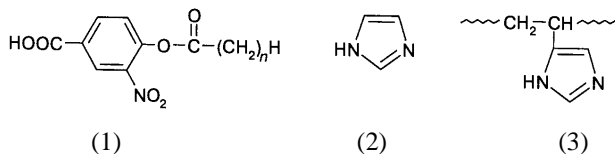
«Ефект сусіда», пов'язаний з утворенням іонізованих ланок, може привести до збільшення швидкості реакції. Наприклад, реакція гідролізу полі-*n*-нітрофенілметакрилату протікає в 10^4 раз швидше, ніж його низькомолекулярного аналога, що пояснюється утворенням в процесі гідролізу іонізованих карбоксильних груп, які каталізують перетворення сусідніх ланок.

Вплив «сусіда» викликає зміни в швидкостях і механізмах реакцій в полімерах. При цьому швидкість може збільшуватися в 10^3 - 10^4 раз. «Сусіди» можуть також інгібувати швидкість реакції. Наприклад, лужний гідроліз поліакриламідів не проходить до кінця через блокування Н-зв'язками амідної групи двома карбоксилатними групами.

1.4.2. Макромолекулярні і надмолекулярні ефекти

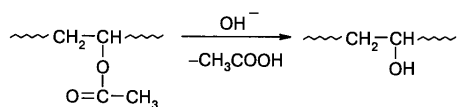
Гідрофобні взаємодії. Якщо реакція проводиться у водному розчині, то на її швидкість може впливати спорідненість між гідрофобними групами ма-

кромолекули і реагенту. Прикладом слугує реакція гідролізу похідних 3-нітро-4-ацилоксібензойної кислоти (1), яка каталізується низькомолекулярним імідазолом (2) і полі-4(5)-вінілімідазолом (3) у водно-спиртовому середовищі.



Якщо каталізатором виступає низькомолекулярний імідазол, то константа швидкості не залежить від довжини алкільної групи. Якщо в якості каталізатора використовують полі-4(5)-вінілімідазол, то швидкість реакції гідролізу значно збільшується порівняно з низькомолекулярним каталізатором, крім того швидкість зростає зі збільшенням кількості метиленових груп n у субстраті. Так, при $n=11$ швидкість реакції гідролізу зростає в 30 разів порівняно з $n=1$. Цей ефект зумовлений гідрофобною взаємодією, тобто спорідненістю між алкільною групою субстрату і відрізком полімерного ланцюга з імідазольними ланками.

Сольватаційні ефекти. При лужному гідролізі полівінілацетату спостерігається автокаталітичний характер реакції:

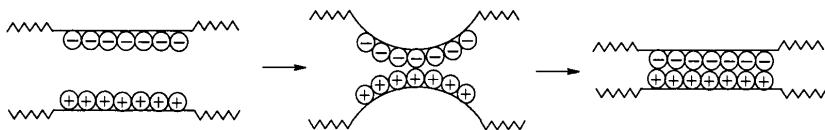


Швидкість омилення ацетатної групи буде максимальною, якщо ацетатна група оточена гідроксильними групами.

Цей ефект пов'язаний з сольватацією гідроксид-іонами фрагментів ланцюга, вміщуючих групи $-\text{OH}$, що приводить до збільшення концентрації каталізатора в зоні реакції.

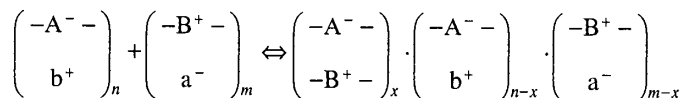
1.4.3. Кооперативні взаємодії

Інтерполіелектролітні комплекси (ІПЕК) утворюються в результаті реакції сполучення протилежно заряджених полііонів. Ця реакція має яскраво виражений кооперативний характер. Випадкові зіткнення полііонів приводять до виникнення точкових контактів у вигляді сольових зв'язків, услід за якими виникають сольові зв'язки сусідніх іонних пар подібно до зчеплення застібки «блискавки»:



Цей процес перебігає з достатньо високою швидкістю, але не миттєво, як можна було б припустити, виходячи з його кооперативного характеру. Повільна стадія зумовлена необхідністю відповідної орієнтації в просторі ділянок ланцюгів поліаніонів, які беруть участь у реакції.

Найбільш просто ІПЕК можна одержати шляхом змішування водних розчинів поліаніонів і полікатионів. У результаті заряди протилежного знаку утворюють міжланцюгові іонні зв'язки, які приводять до виникнення двотязового ланцюга із двох одנותязових:



Ступінь завершення реакції θ визначається відношенням кількості утворених сольових зв'язків до максимально можливих. Якщо $n > m$, то $\theta = x/m$, в протилежному випадку (коли $n < m$), то $\theta = x/n$.

Підвищений інтерес до ІПЕК зумовлений в першу чергу тією обставиною, що ці комплекси можуть бути утвореними поліелектролітами синтетичного і природного походження. Завдяки цьому виникають великі перспективи їхнього біомедичного використання. Серед багатьох напрямків, які розвиваються сьогодні, потрібно відмітити конструювання каталітичних систем фермент-ІПЕК, імунодіагностичних систем, «антагоністів» гепарину, вико-

ристання ШПЕК нуклеїнових кислот з синтетичними полікатионами для доставки перших до клітини.

1.5. Особливості хімічних реакцій полімерів

Внаслідок великих розмірів макромолекул і складної їхньої будови реакції полімерів мають свої специфічні особливості.

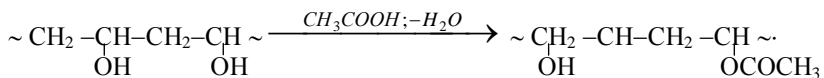
Реакції полімерів відрізняються від реакцій низькомолекулярних сполук набором ознак: неможливістю розділити кінцеві і проміжні продукти реакції, наявністю конфігураційних, конформаційних, надмолекулярних та інших ефектів в реакціях полімерів.

Реакції деполімеризації можливі тільки для полімерів. Деполімеризація – це послідовне відщеплення ланок мономерів від ланцюга.

Для полімерів неможливо розділити кінцеві і проміжні продукти хімічної реакції, в той час, як у низькомолекулярних сполуках кінцеві і проміжні продукти реакцій можна відділити від вихідних сполук.

Наприклад, при етерифікації низькомолекулярного спирту на кожній стадії реакції в системі знаходиться спирт, кислота, естер і вода, які можна розділити, оскільки кожен з цих компонентів має свою індивідуальну константу (температуру кипіння, температуру замерзання, питому вагу тощо).

Навпаки, при етерифікації полівінілового спирту проміжними продуктами реакції виступають кополімери, які вміщують гідроксильні і естерні групи, і їх неможливо розділити.



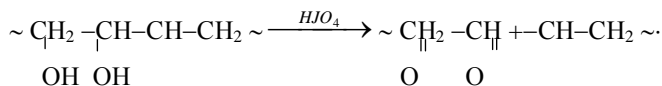
Реакційна здатність функціональних груп макромолекул відрізняється від реакційної здатності низькомолекулярних сполук, що пояснюється ланцюговою природою полімеру, коли «принцип рівної реакційної здатності» Флорі не виконується. Застаріло уявлення, що реакційна здатність функціональних груп не залежить від довжини полімерного ланцюга.

Основними властивостями в хімічній поведінці полімерів порівняно з низькомолекулярними аналогами є ефекти: конфігураційні, конформаційні, концентраційні, надмолекулярні, електростатичні, а також «ефект сусіда».

Конфігураційні ефекти – це різниця між оточенням функціональних груп полімеру на початку і в кінці реакції, яка відображається на спрямуванні і завершеності реакції, на кінетиці і механізмі реакції.

На реакційну здібність полімерів при хімічних перетвореннях значний вплив має стереоізомерія ланцюга. Наприклад, *цис*-ізомер натурального каучуку відрізняється при хімічних перетвореннях від *транс*-ізомеру.

Розташування функціональних груп за довжиною ланцюга також має вплив на хімічні властивості. Наприклад, макромолекули полівінілового спирту «нормальної» будови (сполучення ланок за типом «голова до хвоста») не піддаються деструкції під дією оксигену та йодатної кислоти (HJO₄), в той час, як макромолекули полівінілового спирту аномальної будови (сполучення ланок за типом «голова до голови») легко деструктуються.



Конформаційні ефекти. Розрізняють два основні типи конформаційних ефектів в хімічних реакціях полімерів: ефекти першого і другого типів. Ці ефекти можуть змінювати швидкість реакції в 10⁴-10⁶ раз і проявляються в хімічних реакціях ферментів.

Ефекти першого типу пов'язані зі змінами конформації ланцюгів в ході хімічного перетворення. При цьому може змінюватися доступність реагенту до функціональних груп макромолекул. Наприклад, реакція гідролізу полівінілацетату прискорюється за рахунок розгортання ланцюга під час реакції.

Концентраційні ефекти. Зміна локальної концентрації реагуючих груп біля макромолекули порівняно з середньою їх концентрацією в розчині може змінювати швидкість реакції. Наприклад, при заміні низькомолекулярного каталізатора (толуенсульфокислоти) на високомолекулярний каталізатор (по-

лістиренсульфоокислоту) швидкість реакції гідролізу етилацетату суттєво збільшується.

Надмолекулярні ефекти. Властивості полімерного матеріалу залежать не тільки від молекулярної будови, але й від надмолекулярної (фізичної) структури, тобто від способу упакування макромолекул в просторово-виділені елементах, розмірів і форми таких елементів і їх взаємного розташування в просторі.

Моделі надмолекулярних структур склалися в чітку концепцію різноманіття форм надмолекулярних структур полімерів і їх визначальний вплив на властивості полімерів. Це сталося завдяки роботам В.О. Каргіна, Ф. Келлера, Е. Фішера і нашого співвітчизника Ю.С. Ліпатова і його школи. Основні структури полімерів: кристалічні (найбільше упорядковані), орієнтовані, аморфні.

Більшість полімерів лінійної структури здатні до кристалізації. Легко кристалізуються поліетилен, поліаміди та стереорегулярні полімери.

Кристалізація впливає на властивості полімеру. Наприклад, нездатний до кристалізації атактичний поліпропілен при кімнатній температурі являє собою м'який каучукоподібний продукт, який має низькі механічні властивості. Ізотактичний поліпропілен з високим ступенем кристалічності є значно твердішим продуктом з відносно високими механічними властивостями.

Властивості полімерів залежать не тільки від ступеня кристалічності, а також від форми і величини кристалічних агрегатів (так званих сферолітів).

Кристалічні області полімеру в результаті регулярного і стислого пакування мають підвищену густину.

Кристалічні полімери при температурі, вищій за температуру склування, стають орієнтованими. Цей процес відбувається так: при розтягуванні зразка полімеру утворюється так звана «шийка»; далі весь матеріал поступово переходить в «шийку». Рентгенографічні дослідження показали, що в «шийці» молекули полімеру стають орієнтованими і розміщуються рівномір-

но по осі розтягування. Такі зразки полімеру проявляють підвищену механічну витривалість в напрямку орієнтації.

Більшість високомолекулярних сполук мають, в основному, аморфну структуру (полістирен, поліметилметакрилат).

В результаті міжмолекулярних взаємодій макромолекули вступають у взаємодію одна з одною і утворюють агрегати різного ступеню складності і з різним терміном існування. В деяких випадках окремі макромолекули можуть об'єднуватись у вторинні утворення, вторинні – в утворення третього порядку, завдяки чому надмолекулярні структури полімеру можуть мати різні види упорядкування у взаєморозташуванні макромолекул.

Нааявність надмолекулярних структур приводить до зменшення швидкості дифузії низькомолекулярного реагенту до функціональних груп полімеру. Наприклад, реакція функціональних груп целюлози залежить від попередньої їх обробки – «активації». Гідрообробка целюлози призводить до набрякання її у воді, що підвищує доступність гідроксильних груп полімеру для здійснення подальшої реакції ацетилювання або нітрування. В даному випадку гідрообробка целюлози руйнує її надмолекулярну структуру. Другий приклад: реакція хлорування поліетилену здебільшого відбувається в аморфних областях полімеру і перебіг цієї реакції більш швидкий в аморфних областях, ніж у кристалічних.

Ще приклад: термоокислювальна деструкція швидше проходить в аморфних областях полімеру, ніж в кристалічних. В аморфних областях більш пухке, розсипчасте розташування макромолекул порівняно з кристалічними, завдяки чому функціональні групи полімеру більш доступні для реакції з низькомолекулярними реагентами.

Наприклад, знижується швидкість окиснення поліетилену після попередньої орієнтації полімерних зразків, що спричиняє збільшення щільності упорядкування, а значить, і упакування макромолекул в результаті орієнтації полімеру.

Електростатичні ефекти. Такі ефекти мають місце при взаємодії зарядженої макромолекули з зарядженим низькомолекулярним агентом. Швидкість реакції зростає при взаємодії різнойменно заряджених реагентів і зменшується для однойменно заряджених реагентів. Прикладом впливу електростатичного ефекту на швидкість реакції слугує гідроліз 3-нітро-4-ацетоксібензенсульфонату під дією каталізатора полі-4-вінілпіридину.

«Ефект сусіда» було вже розглянуто в підрозділі 1.4.1. «Ефект сусіда» – це зміна реакційної здатності функціональних груп або ланок під впливом сусідньої групи, яка вже прореагувала. При цьому сусідня група чи ланка може належати до тієї ж макромолекули, що і реагуюча функціональна група, або до сусідньої макромолекули. Тому «ефект сусіда» може пояснювати і особливостями макромолекул, як реагентів, і особливості хімічних реакцій полімерів.

1.6. Класифікація полімерів

1.6.1. Класифікація полімерів для автоматизованого пошуку

За хімічною будовою полімери поділяються на два великих класи: гомоланцюгові і гетероланцюгові. Гомоланцюгові полімери в свою чергу поділяють на підкласи: карболанцюгові, кремнійланцюгові (полісилани), полімери сірки, полімери олова (стануму) і ін.

Гетероланцюгові полімери розподіляються на значно більшу кількість підкласів: оксікарболанцюгові, азоткарболанцюгові, оксіалюмініланцюгові, оксікарбоазотланцюгові і ін.

Підкласи діляться на групи відповідно до природи зв'язків і структур основного ланцюгу, а саме: з одинарними зв'язками - поліани, з подвійними зв'язками - полієни, з потрійними - полііни, ароматичні (полікарбарилени) і гетероцикли.

За природою замісника групи діляться на підгрупи, наприклад поліолефіни, галоїдвмісні поліани.

Будова повторюваного ланцюга підгрупи є п'ятим ступенем класифікації, що дає змогу проводити автоматизований пошук накопиченої інформації про полімери і .

1.6.2. Класифікація полімерів за походженням

За походженням полімери поділяються на синтетичні, природні і штучні. Синтетичні полімери, в свою чергу, поділяються на неорганічні і органічні. Приклади природних полімерів: натуральний каучук, целюлоза, білки, алмаз, графіт. Синтетичні полімери: поліетилен, поліпропілен, полівінілхлорид, полівінілацетат, полістирен, поліметилметакрилат і ін.

Синтетичні полімери одержують методом синтезу в колбі або реакторі. Штучні полімери одержують методами модифікації природних полімерів (нітрат целюлози або ацетат целюлози).

1.6.3. Класифікація полімерів за хімічною природою

Відповідно до хімічної природи полімери поділяються на органічні, неорганічні і елементоорганічні.

Органічні полімери містять атоми Карбону, Гідрогену, Нітрогену, Оксигену і Сульфуру. Загальна формула карбонланцюгових органічних полімерів: $[-CH_2-CHX(H)-]$, де X – функціональні групи – арил, галоген, естерна група, нітрильна і ін.

В неорганічних полімерах основний ланцюг складається з неорганічних атомів Сульфуру, Германію, Силіцію, Фосфору.

Приклади гомоланцюгових неорганічних полімерів:

- карбін – $C \equiv C - C \equiv C -$
- кумулен $= C = C = C = C =$
- полісилан – $SiH_2 - SiH_2 - SiH_2 -$
- полігерман – $GeH_2 - GeH_2 - GeH_2 -$
- полісульфур – $S - S - S - S -$

Елементоорганічні полімери містять як органічні, так і неорганічні групи, наприклад, полідіметилсилоксан $[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-]_n$,

поліорганофосфазен $[-\text{PR}_2=\text{N}-]_n$.

Елементоорганічні гомоланцюгові полімери діляться на дві підгрупи: 1) полімери, що мають основні неорганічні ланцюги, а бокові ланцюги складаються з органічних радикалів; 2) полімери, що мають основні органічні ланцюги, а бокові ланцюги складаються з елементоорганічних груп.

1.6.4. Класифікація полімерів за будовою макромолекул

Поширена також класифікація полімерів, яка ґрунтується на будові макромолекули в цілому. Для ланцюгових полімерів просторова форма макромолекули визначається як порядком розташування атомів так і гнучкістю макромолекулярного ланцюга. В зв'язку з таким внутрішнім обертанням в макромолекулах розрізняють поняття: конфігурація і конформація.

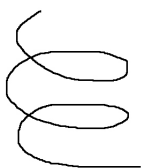
Конфігурація отображає хімічну структуру макромолекули. Під конфігурацією розуміють взаємне розташування атомів витягнутого ланцюга, при цьому значення довжини зв'язків і валентних кутів – фіксовані. Конфігурація ланцюга може бути змінена тільки шляхом розриву хімічних зв'язків. Обертання навколо зв'язків основного ланцюга не може її змінити. Внаслідок теплового руху відрізків гнучкого ланцюга макромолекули приймають різні форми або конформації.

Під конформацією розуміють просторове розташування атомів або груп атомів, які утворюють макромолекулу, при цьому фіксованими є значення довжини зв'язків, валентних кутів і кутів обертання навколо основного ланцюга, повороту або коливання ланок навколо одинарних зв'язків. Одна конформація переходить в іншу за рахунок теплового руху або зовнішніх сил, тому макромолекула може реалізувати послідовно багато конформацій, при цьому хімічні зв'язки не рвуться.

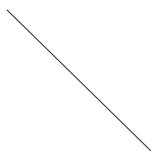
Конформації полімерів:



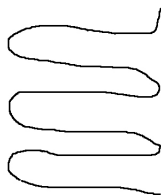
клубок



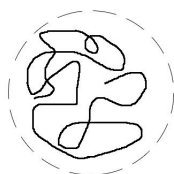
спіраль



струна



складки



глобула



колінвал

Статистичний згорнутий клубок утворюється тоді, коли інтенсивність внутрішнього теплового руху перевищує зовнішню дію. Ця конформація характерна для поліацетилену, поліпропілену, полібутилену, поліізобутилену і драбинних полімерів (поліфеніленсілоксан).

Спіраль утворюється за рахунок Н-зв'язків (білки).

Глобулярну структуру мають полімери з надзвичайно сильною внутрішньомолекулярною взаємодією, наприклад, поліестери, білки, тому глобула дуже компактна сфероподібна частка.

Струну виявлено у алкілополіізоціанатів.

Складчаста структура характерна для кристалів поліетилену.

Конформація колінного валу виявлена у полі-*n*-бензаміду.

Гнучкість (еластичність) макромолекули характеризується здатністю макромолекули змінювати свою форму під впливом теплового руху ланок або зовнішнього механічного впливу. Гнучкість зумовлена внутрішнім обертанням ланок або частин макромолекул відносно один до одного.

Розрізняють гнучкість термодинамічну, якщо макромолекулярний ланцюг здатний вигинатися під дією теплоти, і гнучкість кінетичну, яка характеризується швидкістю переміщення ланок з одного положення в інше.

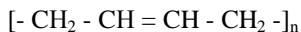
До факторів, які визначають гнучкість макромолекул, належать такі:

- Потенційний або активаційний бар'єр обертання, тобто енергія, яка необхідна для переміщення молекули з положення мінімум до положення максимуму потенційної енергії.

- Молекулярна маса полімеру.
- Густота просторової сітки («зшивки»).
- Розмір замісників.

- Температура.

Наприклад, у карболанцюгових полімерів внутрішньо- і міжмолекулярні взаємодії малі, також значення потенційного бар'єру обертання невелике, тому ці полімери (поліетилен, поліпропілен, поліізобутилен) мають велику як кінетичну, так і термодинамічну гнучкість, особливо низькі значення потенційного бар'єру мають полімери, в ланцюзі яких присутні подвійні зв'язки, наприклад полібутадієн:



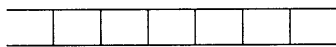
Введення в макромолекулу полімеру замісників, які містять групи

($-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{Cl}$, $-\text{OH}$) призводить до внутрішньо- і міжмолекулярних взаємодій. Якщо ж полярні групи розташовані рідко і взаємодія між ними відсутня, то такі полімери мають велику кінетичну і термодинамічну гнучкість.

За структурою полімери поділяють на лінійні, розгалужені і «зшиті»:

- Лінійні полімерні ланцюги характеризуються великою асиметрією.
- Розгалужені полімерні ланцюги мають довгий основний ланцюг і більш короткі бокові відгалуження.
- «Сітчасті» полімери мають довгі ланцюги, з'єднані між собою поперечними хімічними зв'язками.

У свою чергу лінійні, розгалужені і «структуровані» полімери мають свої різновиди структур. Так, відомі лінійні полімери у вигляді драбин або спірополімер

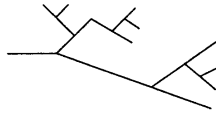


драбинний

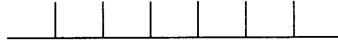


спірополімер

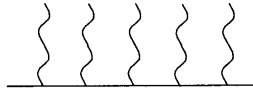
Розгалужені полімери можуть мати такий вигляд:



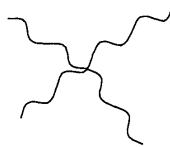
помірно розгалужений



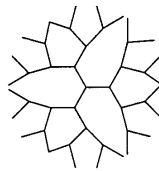
гребнеподібний



полімерні щітки



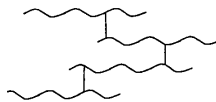
зіркоподібний



зверхрозгалужений (дендрімер)

Як бачимо, макромолекули зверхрозгалужених полімерів не мають явно вираженого основного ланцюга.

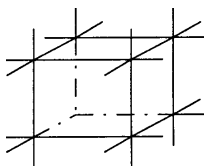
Структуровані полімери можуть мати такий вигляд:



густо «структурований»



«структурований» в площині (паркетний)



густо «структурований» в просторі (тривимірний)

В промисловості найбільш поширеним є виробництво ланцюгових полімерів, особливо карболанцюгових лінійних полімерів. До них належать багатотонажні полімери: поліолефіни $[-\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{R})-]_n$, полівінілхлорид $[-\text{CH}_2 - \text{CHCl}-]_n$, полістирен $[-\text{CH}_2 - \text{CHC}_6\text{H}_5 -]_n$.

Прикладом розгалуженого полімеру є поліетилен високого тиску. Завдяки перебігу реакції передачі ланцюга на полімер в процесі синтезу через кожні 4-5 мономерних ланок утворюється відгалуження від основного ланцюга, від останнього знову утворюються відгалуження і так далі. Поліетилен лінійний і розгалужений відрізняються властивостями: поліетилен лінійної структури має більш високу щільність, міцність і менш прозорий, що пов'язано з підвищеним ступенем кристалічності порівняно з поліетиленом розгалуженим (високого тиску).

Рідко «структуровані» полімери належать до ланцюгових, вони зазвичай мають підвищену міцність порівняно з лінійними полімерами, наприклад, можна порівняти каучук і гуму.

Прикладом так званих паркетних структур може бути графіт і слюда. Такі полімери виявляють тенденцію до розшарування. В графіті макромолекули розташовані в площині правильного шестикутника. Графіт є дуже якісним провідником електричного струму. Прикладом просторово «зшитого»

полімеру вуглецю з граничною щільністю «зшивки» є алмаз. Алмаз – один з найбільш твердих матеріалів.

1.7. Номенклатура полімерів

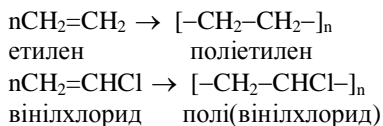
1.7.1. Номенклатура гомополімерів

Для всіх типів полімерів вказівки по номенклатурі зазвичай описують структури, які є ідеалізованими або теоретичними. Поза увагою залишається розгалуження, дефектність або нерегулярність ланцюга. Тому не існує чіткого визначення полімерних речовин. Отже, графічні відображення і номенклатура полімерів вимагають іншого підходу. Найменування полімеру частково відомої або невідомої структури з використанням номенклатурної системи може виявитися важким або неможливим без певних припущень. Однак, полімеру можна дати назву, використовуючи номенклатурну систему з урахуванням походження полімеру.

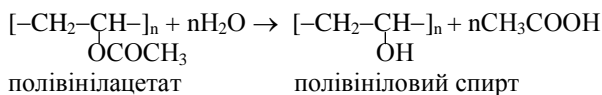
Тривіальна номенклатура включає торгові назви полімерів. Такі назви, зазвичай, не відображають хімічної будови полімерів і використовуються для широко розповсюджених багатотонажних полімерів з метою їхнього легкого розпізнавання спеціалістами і споживачами.

Приклади: тривіальна назва політетрафторетилену – тефлон, поліетилентерефталату – лавсан (лабораторія високомолекулярних сполук Академії наук), полімерів на основі феноло-формальдегідних олігомерів (смола) - фенопласти, поліестери на основі ароматичних дігідроксісполук і карбонатної кислоти – полікарбонати та ін.

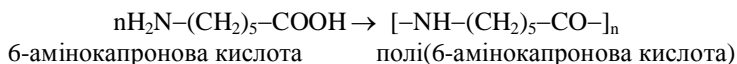
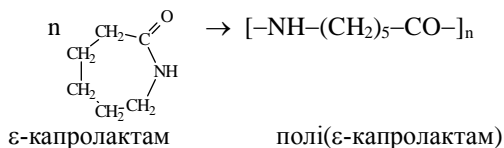
Рациональна номенклатура широко застосовується до полімерів, які одержують методом ланцюгової полімеризації. Перед назвою мономеру використовується префікс «полі-»; якщо назва мономеру складається з декількох слів, вона береться в дужки:



Іноді назва полімеру витікає з назви гіпотетичного мономеру. Наприклад, полівініловий спирт одержують з полівінілацетату, оскільки полівініловий спирт нестійкий:

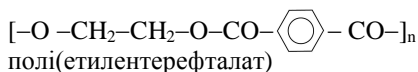


Полімери ідентичної хімічної будови можуть мати різні назви залежно від мономеру, з якого їх одержали. Наприклад, полі(ε-капролактам) і полі(6-амінокапронова кислота) мають однакову хімічну будову полімерної ланки, але різну назву, оскільки одержані з різних мономерів:



Для полімерів, які одержують методом поліконденсації двох мономерів, використовують номенклатуру, яка ґрунтується на будові мономерної ланки, тобто після префікса «полі-» в дужках наводиться назва мономерної ланки. При цьому останньою наводиться та частина назви, яка визначає належність даного полімеру до певного класу.

Наприклад,



Систематична номенклатура рекомендована в 70-х роках XX століття Міжнародним Союзом теоретичної і прикладної хімії ІЮПАК (International Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC). Вона ґрунтується на описові будови складової повторюваної ланки (СПЛ) полімерного ланцюга. СПЛ є найменшою групою атомів з двома валентностями, повторенням якої (цієї групи атомів) можна побудувати полімерний ланцюг. В більшості випадків СПЛ збігається з мономерною ланкою, але в окремих випадках – не збігається, наприклад, поліетилен за систематичною номенклатурою називається поліметилом, а СПЛ є група $-\text{CH}_2-$.

Назва полімеру починається з префікса «полі-», а далі в дужках наводиться назва СПЛ. Атоми і підланки розташовані в СПЛ в напрямку зменшення старшинства зліва направо.

Правила старшинства наступні:

1. Всі гетероатоми старші відносно Карбону. Серед гетероатомів старшинство визначається положенням у періодичній системі: старшинство зменшується при переміщенні від правого верхнього кута періодичної таблиці до лівого нижнього кута за групами. Ряд старшинства зменшується в такій послідовності: F, Cl, Br, I, At, O, S, Se, Te, Po, N, P, As, Sb, Bi, C, Si, Ge, Sn, Pb, B, Al, Ga, In, Tl, Zn, Cd, Hg, Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Co, Rh, Ir, Fe, Os, Mn, Tc, Re, Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Hf, Sc, Y, La \rightarrow Lu, Ac \rightarrow Lr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn.

2. Старшинство підланок визначається рядом: гетероцикли > гетероатоми або лінійні підланки, які містять гетеро атоми > карбоцикли > ациклічні підланки. Наявність замісників не змінює порядок старшинства підланок.


3. Гетероцикли по старшинству розташовані в ряд: Нітрогеновмісні > гетероцикли, в яких, разом з Нітрогеном, є ще інші гетероатоми (старшинство визначається відповідно до пункту 1 > системи з найбільшою кількістю кілець > системи з найбільшим циклом > системи з найбільшою кількістю гетероатомів. При інших рівних умовах ненасичені цикли завжди мають перевагу.

4. Серед карбоциклів старшинство визначається рядом: системи з найбільшою кількістю циклів > системи з найбільшим індивідуальним циклом > системи з найбільшою кількістю атомів у всіх циклах > системи з найбільшою ненасиченістю.

Якщо в основному ланцюзі є атоми і цикли одного типу, то послідовність їх визначається алфавітним порядком назви замісників. В табл. 1.1 наведені раціональні і систематичні назви найбільш поширених полімерів.

Таблиця 1.1

Назви деяких регулярних лінійних полімерів

Формула СПЛ	Назва за номенклатурою	
	раціональною	систематичною
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	Поліетилен	Поліметилен
$-\text{CH}-\text{CH}_2-$ CH_3	Поліпропілен	Поліпропілен
$-\text{C}-\text{CH}_2-$ CH_3	Поліізобутилен	Полі-1,1-діметилетилен
$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	Полібутадієн	Полі-1-бутенілен
$-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ CH_3	Поліізопрен	Полі-1-метил-1-бутенілен
$-\text{CH}-\text{CH}_2-$ 	Полістирен	Полі-1-фенілетилен
$-\text{CH}-\text{CH}_2-$ CN	Поліакрилонітрил	Полі-1-ціаноетилен
$-\text{CH}-\text{CH}_2-$ OH	Полівініловий спирт	Полі-1-гідроксиетилен
$-\text{CH}-\text{CH}_2-$ OCOCH_3	Полівінілацетат	Полі-1-ацетоксіетилен
$-\text{CH}-\text{CH}_2-$ Cl	Полівінілхлорид	Полі-1-хлоретилен
$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$	Політетрафторетилен	Полідіфторметилен
$-\text{CH}-\text{CH}_2-$ COOCH_3	Поліметилакрилат	Полі-1-(метоксікарбоніл)етилен

Формула СПЛ	Назва за номенклатурою	
	раціональною	систематичною
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	Поліметилметакрилат	Полі-(1-метоксикарбоніл)-1-метилетилен
$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{O}-\text{CH}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	Полівінілбутираль	Полі-(2-пропіл-1,3-діоксан-4,6-дііл)-метилен
$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	Поліетиленоксид, поліетиленгліколь	Поліоксіетилен
$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	Поліетилентерефталат	Поліоксіетиленоксітерефталоїл (поліоксіетиленоксі-1,4-діоксіфенілен)
$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}-$	Полі-ε-капроамід	Полііміно-(1-оксогексаметилен)
$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-$	Полігексаміленадіпамід	Полііміно-(1,6-діоксогексаметилен)-іміногексаметилен
$-\text{O}-\text{CH}_2-$	Поліформальдегід	Поліоксіметилен

1.7.2. Номенклатура неорганічних і елементоорганічних полімерів

Старшинство елементів в ланцюгах прямо протилежне старшинству елементів, прийнятого для органічних сполук, тобто Радон (Rn) буде старшим, а Флуор (F) молодшим, або можна констатувати, що електропозитивність елемента залежить від старшинства.

При застосуванні раціональної номенклатури назва полімерів з неорганічним основним ланцюгом буде виглядати так:

- префікс «полі-»;
- число і назва бокових радикалів, приєднаних до кожного з атомів основного ланцюга;
- корінні назви елементів основного ланцюга;
- суфікс, який характеризує зв'язок між елементами основного ланцюга:

«-ан» – одинарний зв'язок,

«-ен» – подвійний зв'язок,

«-ін» – потрійний зв'язок;

В разі різних радикалів біля одного атома їм дають назву за латинським алфавітом.

Згідно з номенклатурними правилами ІЮПАК систематична номенклатура неорганічних, елементоорганічних і координаційних полімерів ґрунтується на тих же принципах, що і номенклатура органічних полімерів, тобто їхня назва складається з префікса «полі-» і назви складової повторюваної ланки, що береться в квадратні дужки. Якщо кількість повторюваних ланок відома, замість префікса «полі-» може використовуватися необхідний чисельний префікс, наприклад, додека-СПЛ. Лінійний полімер позначається префіксом «катена-» (від латинського *katena* - ланцюг). Назву СПЛ, яка складається із центрального атома з декількома замісниками, включаючи містковий, починають з переліку замісників, а далі, після префікса μ , називають місткового замісника (ліганду). В табл. 1.2 наведено декілька прикладів назви неорганічних і елементоорганічних полімерів.

Таблиця 1.2

Назви деяких елементоорганічних і неорганічних полімерів

Формула СПЛ	Назва за номенклатурою	
	раціональною	систематичною
-S-	Полімерний Сульфур	<i>Катена</i> -полі[сульфур]
$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ -Si- CH ₃	Поліметил- <i>n</i> -гексісилан	<i>Катена</i> -полі[метил- <i>n</i> -гексилсіліціум]
CH ₃ -Sn- CH ₃	Полідіметилстаннан	<i>Катена</i> -полі[діметилстанум]
CH ₃ -Si-O- C ₆ H ₅	Поліметилфенілсилоксан, поліок- сі[метилфенілсилілен]	<i>Катена</i> -полі[метилфенілсіліціум- μ -оксо]

Формула СПЛ	Назва за номенклатурою	
	раціональною	систематичною
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ -\text{N}=\text{P}- \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	Полідіхлорфосфазен, полі[нітрілодіхлорфосфораніліден]	<i>Катена</i> -полі[діхлорфосфор- μ -нітріло]
$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ -\text{Si}-\text{Si}- \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	Полі-1,1-діфтор-2,2-діметилдісилан-1,2-дііл	<i>Катена</i> -полі [діфторсіліціумдіметилсіліціум]

1.7.3. Класифікація і номенклатура кополімерів

Кополімери – це полімери, які одержані з двох, трьох і більше різнотипних мономерів. Наприклад, кополімер акрилонітрилу з вінілхлоридом, або кополімер стирену з бутадієном і акрилонітрилом та ін. Класифікація кополімерів ґрунтується на розташуванні мономерних ланок в макромолекулах. Комісією з номенклатури полімерів Міжнародного союзу теоретичної та прикладної хімії з 1985 року запропоновано класифікацію кополімерів, з урахуванням їхнього походження, тобто вихідних мономерів (умовно позначимо мономер А, В, С):

Тип кополімеру	Приклад
невстановлений (невідомий)	полі (А-ко-В)
статистичний	полі (А-стат-В)
випадковий	полі (А-вин-В)
чередуючий (регулярний)	полі (А-чер-В)
періодичний	полі (А-період-В-період-С)
блочний	полі А-блок-полі В
прищеплений	полі А-прищ-полі В

В статистичних кополімерах послідовність розташування мономерних ланок в ланцюгах підпорядкована законам статистики.

Випадковий кополімер – це особливий випадок статистичного кополімеру, коли розподілення ланок в ланцюзі описується статистикою Бернуллі,

тобто приєднання того чи іншого мономера до ланцюга кополімеру визначається лише законом випадку.

Чередуючі (регулярні) кополімери мають регулярну будову, наприклад, ...A-B-A-B-A-B-... Такі кополімери можна називати відповідно до номенклатури одנותяжних лінійних полімерів.

Періодичні кополімери також мають регулярну будову, наприклад,:

...-A-B-C-A-B-C-A-B-C-... або (ABC)_n

...-A-B-B-A-B-B-A-B-B-... або (ABB)_n

...-A-A-B-A-A-A-B-A-A-A-B-A-... або (AABA)_n

...-A-B-C-A-A-B-C-A-A-B-C-A-... або (ABCA)_n

В блок- і прищеплених кополімерах мономерні ланки в макромолекулі розташовані блоками, тобто в кожному блоці вміщується один тип мономерних ланок. Наприклад,:

Блок кополімер: ...-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-...

Привитий кополімер:

— AAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAA —

B	B	B
B	B	B
B	B	B
B	B	B
B	B	B
	B	B
	B	B

В назві прищеплених кополімерів перша назва (A) відповідає ланкам, які утворюють основний ланцюг. Друга назва (B) – ланкам, які утворюють бокові ланцюги. Якщо прищеплені ланцюги вміщують різні мономерні ланки, то вони розділяються в назві крапкою з комою: полі A -*прив*- (полі B; полі C).

Основні положення альтернативної номенклатури:

- кополімер позначається префіксом «кополі-», за яким знаходиться власна назва мономерів, наприклад, кополі(стирен/бутадієн);

- тип кополімеру (скорочення «блок», «чер» і інш.) уточнюється за допомогою префікса (курсивом), який передує префіксові «кополі», наприклад, *блок*-кополі(стирен/бутадієн).

В таблиці 1.3 наведені назви кополімерів різного типу.

Таблиця 1.3

Назви основних типів кополімерів

Тип (клас) кополімеру	Поєднувальна морфема	Вихідні мономери	Назва за номенклатурою	
			систематичною	альтернативною
невстановлений (невідомий)	<i>-ко-</i>	стирен, метилметакрилат	полі(стирен- <i>ко</i> -метилметакрилат)	Кополі (стирен/метилметакрилат)
статистичний	<i>-стат-</i>	стирен, бутадієн, акрилонітрил	полі(стирен- <i>стат</i> -бутадієн- <i>стат</i> -акрилонітрил)	<i>стат</i> -кополі (стирен/бутадієн/акрилонітрил)
випадковий	<i>-вип-</i>	пропілен, вінілхлорид	полі(пропілен- <i>вип</i> -вінілхлорид)	<i>вип</i> -кополі (пропілен/вінілхлорид)
черговий (регулярний)	<i>-чер-</i>	стирен, малеїновий ангідрид	полі(стирен- <i>чер</i> -малеїновий ангідрид)	<i>чер</i> -кополі (стирен/малеїновий ангідрид)
періодичний	<i>-період-</i>	етилфенілфосфоніт, метилакрилат, діоксид Карбону	Полі (етилфенілфосфоніт- <i>період</i> -метилакрилат- <i>період</i> -діоксид Карбону)	<i>період</i> -кополі (етилфенілфосфоніт/метилакрилат/діоксид Карбону)
блок-сополімер	<i>-блок-</i>	стирен, бутадієн, метилметакрилат	полі(стирен- <i>блок</i> -бутадієн- <i>блок</i> -метилметакрилат)	<i>блок</i> -кополі (стирен/бутадієн/метилметакрилат)
привитий сополімер	<i>-прив-</i>	бутадієн, стирен	полібутадієн- <i>прив</i> -полістирен	<i>прив</i> -кополі (бутадієн/стирен)

Питання для самоконтролю

1. Розповісти історію розвитку науки про високомолекулярні сполуки. Назвати видатних вчених, які брали участь у розробці теоретичних і практичних питань про полімери.

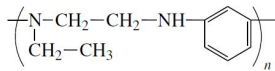
2. Назвати перші вищі навчальні заклади на Україні, які започаткували науку про полімери і заклали основи майбутньої полімерної промисловості.
3. Назвати перші заводи і об'єднання на Україні, які почали виробляти полімери, хімічні волокна, гуму, каучук, лакофарбні вироби.
4. Дати визначення поняттям «мономер», «ступінь полімеризації».
5. В чому проявляється різниця між високо- та низькомолекулярними сполуками?
6. Навести класифікації полімерів за хімічною будовою.
7. Навести приклади органічних, неорганічних та елементоорганічних полімерів.
8. Які полімери належать до штучних?
9. Оберіть із запропонованих синтетичні полімери: натуральний каучук, нітрат целюлози, полівінілхлорид, полівінілацетат, ацетат целюлози, целюлоза, білки, полістирен, поліметилметакрилат, алмаз, графіт, поліетилен, поліпропілен.
10. Оберіть із запропонованих природні полімери: натуральний каучук, нітрат целюлози, полівінілхлорид, полівінілацетат, ацетат целюлози, целюлоза, білки, полістирен, поліметилметакрилат, алмаз, графіт, поліетилен, поліпропілен.
11. Оберіть із запропонованих штучні полімери: натуральний каучук, нітрат целюлози, полівінілхлорид, полівінілацетат, ацетат целюлози, целюлоза, білки, полістирен, поліметилметакрилат, алмаз, графіт, поліетилен, поліпропілен.
12. Термодинамічна і кінетична гнучкість макромолекул. Які фактори впливають на гнучкість (еластичність) макромолекул?
13. Що таке конфігурація макромолекул і які можливі різновиди конфігурації макромолекул?
14. Що таке конформація макромолекул і які можливі різновиди конформацій макромолекул?
15. Лінійні ланцюгові полімери, їхні види.

16. Розгалужені полімери, види структур.
17. Структуровані полімери, їхні види.
18. Сформулювати принцип Флорі щодо реакційної здатності функціональних груп макромолекул.
19. Пояснити «ефект сусіда» на прикладі кополімерів малеїнового ангідриду з етиленом і малеїнового ангідриду з норборненом.
20. Чим зумовлена електростатична взаємодія, яка приводить до виникнення «ефекту сусіда»?
21. Написати реакцію гідролізу поліметилметакрилату у лужному середовищі. Чим пояснюється зниження швидкості гідролізу поліметилметакрилату порівняно з низькомолекулярним аналогом?
22. Написати реакцію лужного гідролізу поліакриламідю. Пояснити, чому лужний гідроліз цього полімеру практично зупиняється? Порівняти з гідролізом поліметилметакрилату.
23. Чи може «ефект сусіда» привести до збільшення швидкості реакції гідролізу? Чому?
24. Як впливає спорідненість між гідрофобними групами макромолекули і реагенту на прикладі реакції гідролізу у водному середовищі похідних 3-нітро-4-ацилоксібензойної кислоти?
25. У чому полягає сольватаційний ефект при лужному гідролізі полівінілацетату?
26. Як утворюються інтерполіелектролітні комплекси (ШПЕК)? Пояснити кооперативний характер реакції сполучення протилежно заряджених полііонів.
27. Чим обумовлений підвищений інтерес до ШПЕК? Які напрямки досліджень нині розвиваються для біомедицинського використання ШПЕК?
28. Особливості хімічних реакцій полімерів. Відмінності реакцій полімерів від реакцій низькомолекулярних сполук.
27. Для яких сполук притаманні реакції деполімеризації? Приклади.

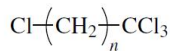
28. Чому для полімерів неможливо розділити кінцеві і проміжні продукти хімічної реакції?
29. Чому не використовується «принцип рівної реакційної здатності» Флорі для полімерів?
30. В чому полягають конфігураційні ефекти в хімічній поведінці полімерів? Значення стереоізометрії ланцюга полімеру. Написати формулу ланцюга полівінілового спирту «нормальної будови» за типом «голова до хвоста», а також аномальної будови за типом «голова до голови». Який з цих різновидів полімерів легко піддається деструкції під дією кисню і H_2O_2 ?
31. Конформаційні ефекти. У скільки разів вони можуть змінювати швидкість хімічної реакції? В яких реакціях проявляються? Наведіть приклад прискорення гідролізу полівінілового спирту.
32. Концентраційні ефекти. Наведіть приклад.
33. Надмолекулярні ефекти. Види упорядкування у взаєморозташуванні макромолекул. Первинні, вторинні, третинні утворення.
34. Як змінюється швидкість дифузії низькомолекулярного реагенту до функціональних груп полімеру при наявності надмолекулярних структур? Навести приклад гідрообробки целюлози, яка руйнує надмолекулярні утворення.
37. В яких областях (аморфних чи кристалічних) функціональні групи полімера більш доступні для реакції з низькомолекулярними реагентами?
38. Чому зменшується швидкість окислення поліетилену після попередньої орієнтації з точки зору змін у надмолекулярній структурі полімеру?
39. Які ефекти виникають при взаємодії зарядженої макромоллекули з зарядженим низькомолекулярним агентом? Коли зростає швидкість реакції: при взаємодії різнойменно чи однойменно заряджених реагентів?
40. «Ефект сусіда», його суть. У скільки разів може збільшуватися швидкість реакції? Приклад інгібування швидкостей реакцій лужного

гідролізу поліакриламід.

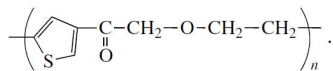
41. Напишіть схему реакції утворення полімерів з таких мономерів:
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$, $\text{HO}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$, $\text{CH}_2=\text{CHF}$.
42. Яка структура елементарної ланки полімерів, одержаних згідно завданню 41? Чи можна для одержання цих полімерів використовувати інші мономери?
43. Дайте назву полімерам, які одержали з мономерів, вказаних у завданні 41.
44. Навести класифікацію кополімерів.
45. Дайте назву полімеру згідно рекомендаціям ІЮПАК:



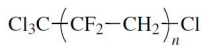
46. Дайте назву полімеру згідно з рекомендаціям ІЮПАК:



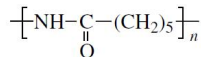
47. Дайте назву полімеру згідно з рекомендаціям ІЮПАК:



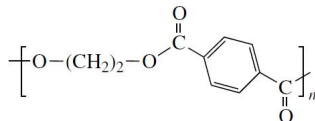
48. Дайте назву полімеру згідно з рекомендаціям ІЮПАК:



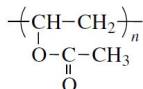
49. Дайте назву полімеру згідно з рекомендаціям ІЮПАК:



50. Дайте назву полімеру згідно з рекомендаціям ІЮПАК:



51. Дайте назву полімеру згідно з рекомендаціям ІЮПАК:

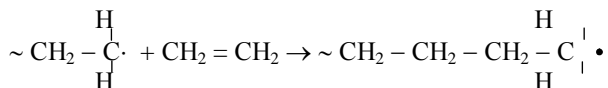


РОЗДІЛ 2. СИНТЕЗ ПОЛІМЕРІВ МЕТОДОМ ЛАНЦЮГОВОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ

При ланцюговій полімеризації макромолекули полімеру утворюються в результаті розкриття кратних зв'язків або циклів мономерів при дії на них активних центрів, які знаходяться на кінцях зростаючих ланцюгів. У ланцюговій полімеризації мають місце три типи активних центрів: радикал, катіон та аніон. Відповідно до цього розрізняють радикальну, катіонну і аніонну полімеризації.

В Україні методом радикальної полімеризації одержують більше половини загального випуску полімерів. У промисловості методом радикальної полімеризації одержують найбільш тонажні полімери: поліетилен, полівінілацетат, полістирен та ін.

Радикальна полімеризація можлива для сполук, які мають подвійні Карбон-Карбонові зв'язки. В цьому випадку активним центром є карборадикал, тобто атом Карбону, який має неспарений електрон. Карборадикал надзвичайно реакційно здатний, оскільки неспарений електрон має тенденцію до утворення пари з іншим електроном. Для реалізації цієї тенденції підходять сполуки, які мають π -зв'язок, більш слабкий порівняно з σ -зв'язком. Тому радикал відносно легко відбирає один з електронів π -зв'язку і утворює пару електронів, тобто новий σ -зв'язок:



Радикал, розташований на кінці ланцюга називають радикалом росту, а його реакцію з мономером – основною реакцією росту ланцюга. Із схеми полімеризації етилену видно, що приєднання мономера до радикалу росту супроводжується регенерацією активного центру на кінці ланцюга – атома Карбону з неспареним електроном.

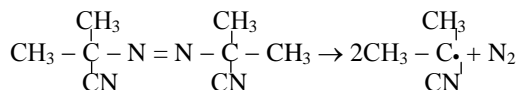
Основні стадії (елементарні акти) механізму полімеризації: ініціювання, зростання, обрив і передача ланцюга.

2.1. Ініціювання радикальної полімеризації

Первинні радикали, необхідні для ініціювання радикальної полімеризації, одержують в результаті хімічної реакції або при фізичній дії на мономер (опромінювання ультрафіолетом, випромінювання радіоактивного ^{60}Co , α -частинки, нейтрони, електрони, дією температури та ін.).

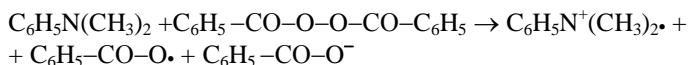
2.1.1. Хімічне ініціювання

При хімічному ініціюванні використовують речовини, які розпадаються на вільні радикали або суміш речовин, що реагують між собою і утворюють вільні радикали. Такими речовинами є пероксиди і азосполуки або комбінації речовин, які утворюють окисно-відновні системи. Серед пероксидів широко використовують ацил-, алкіл- і гідрпероксиди. Серед азоречовин найбільш відомим є 2,2'-азо-*біс*-(ізобутиронітрил), який розпадається з виділення азоту:



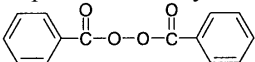
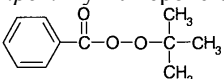
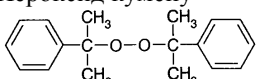
Найбільш відомі ініціатори з характеристиками їх розпаду наведені в таблиці 2.1.

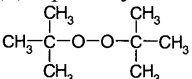
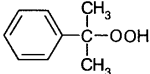
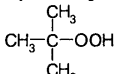
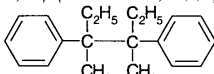
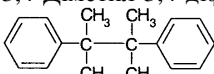
Окисно-відновні реакції поділяються на 2 групи: орґано- і водорозчинні. Наприклад, орґанорозчинна система пероксид бензоїлу – діметиланілін. У результаті перебігу окисно-відновної реакції відбувається первинний акт передачі електрона від діметиланіліну до пероксиду, утворюється бензоат-радикал, який ініціює процес полімеризації:



У цьому прикладі утворення окисно-відновної системи приводить до збільшення швидкості полімеризації і зниження температури її ініціювання порівняно з процесом, який ініціюється одним пероксидом (без діметиланіліну).

Ініціатори радикальної полімеризації

Ініціатор	$E_{розп.}$, кДж/моль	$A_{розп.}$, с ⁻¹	Температура, °С для $\tau_{1/2}$		
			0,1 год	1 год	10 год
Бис-(2-етилгексил)пероксидкарбонат $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	122,45	$1,83 \times 10^{15}$	83	64	47
Пероксид лаурила $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_3$	123,37	$3,92 \times 10^{14}$	99	79	61
2,2'-Азо-бис-ізобутиронітрил $\text{CH}_3-\underset{\text{CN}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{N}=\text{N}-\underset{\text{CN}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	130,23	$2,89 \times 10^{15}$	101	82	64
Пероксид бензолу 	122,35	$6,94 \times 10^{13}$	113	91	71
трет-Бутилпероксibenзоат 	151,59	$2,23 \times 10^{16}$	142	122	103
Пероксид кумену 	152,67	$9,24 \times 10^{15}$	153	132	112

Ініціатор	$E_{розп.}, \text{кДж/моль}$	$A_{розп.}, \text{с}^{-1}$	Температура, °С для $\tau_{1/2}$		
			0,1 год	1 год	10 год
Ді- <i>трет</i> -бутилпероксид 	153,46	$4,20 \times 10^{15}$	164	141	121
Гідропероксид кумену 	-	-	253	193	159
<i>трет</i> -Бутилгідропероксид 	-	-	231	199	171
3,4-Діметил-3,4-діфенілгексан 	180,32	$1,45 \times 10^{15}$	254	226	201
3,4-Діметил-3,4-діфенілбутан 	230,19	$7,34 \times 10^{18}$	284	259	237

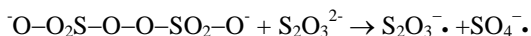
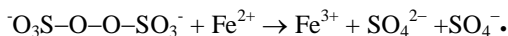
Приклад водорозчинної окисно-відновної системи:



Цю систему називають реактивом Фентона.

Такі системи можуть складатися з інших іонів металів змінної валентності і пероксидів, частіше гідрпероксидів.

Найбільш поширені окисно-відновні системи, які складаються із окисника – персульфата і відновника – іону металу перемінної валентності або тіосульфат-іону:

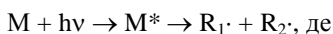


Для правильного вибору ініціатора користуються періодами напіврозпаду ініціатора, наведеними в таблиці 2.1.

Зазвичай, вибирають ініціатор, з періодом напіврозпаду, що збігається з терміном процесу полімеризації.

2.1.2. Фотохімічне ініціювання

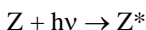
При опромінуванні мономеру УФ-світлом молекули, які поглинули квант світла, активуються і розпадаються на радикали, здатні ініціювати полімеризацію:



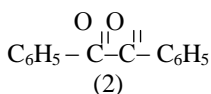
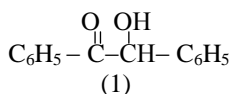
$h\nu$ - квант світла;

M^* - активна макромолекула.

Коли мономер не поглинає УФ-світло, необхідно використовувати фотосенсибілізатор (Z) – сполуку, яка передає енергію іншим молекулам:



На практиці фотополімеризація проводиться за допомогою фотоініціаторів – речовин, які розпадаються з достатньо високим квантовим виходом, наприклад, це може бути бензоїн (1) або бензилкеталь (2) та їхні похідні:

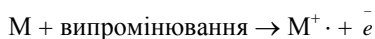


Значним недоліком фотоініціювання є швидке падіння його ефективності зі збільшенням товщини опромінюваного прошарку. Тому фотоініціювання ефективне при активації полімеризації в тонких прошарках в декілька міліметрів. Наприклад, при нанесенні полімерного покриття на метал, деревину, кераміку, в світловодах, в стоматології для твердіння композицій зубних пломб. Фотополімеризацію застосовують у фотолітографії, за допомогою якої виготовляють великі інтегральні схеми в мікроелектроніці, а також друкарські плати (матриці) в сучасній технології фотонабору, завдяки чому не використовується свинець.

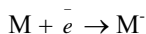
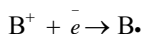
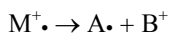
2.1.3. Радіохімічне ініціювання

На відміну від фотовипромінювання радіоактивне випромінювання – іонізуюче і має більшу здатність проникнення, що пояснюється великою енергією його часток. Випромінювання радіоактивних джерел ^{60}Co , а також різного типу прискорювачів дає набір часток: α -частки, нейтрони, електрони і жорстке електромагнітне випромінювання.

Іонізація речовини є наслідком вибивання електронів з її молекул, наприклад, частками високої енергії:



Радикали, здатні ініціювати полімеризацію, виникають внаслідок подальших перетворень у системі за участі активних іонів, нон-радикалів і електронів, наприклад:



2.1.4. Термічне ініціювання

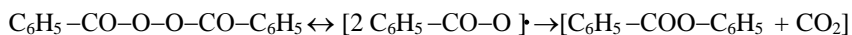
Відомі всього два приклади спонтанної термічної полімеризації: стирену і вінілпіридину.

Здебільшого спонтанна термічна полімеризація спричинена ініціюванням пероксидами, які легко утворюються на світлі навіть при короткому контакті мономерів з киснем повітря.

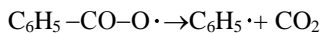
Ефективність ініціювання (f) дорівнює частці радикалів, які ініціюють полімеризацію, від загальної кількості радикалів, що утворилися в результаті спонтанного розпаду ініціатора. Як правило, ефективність ініціювання знаходиться в межах 0,3-0,8, тобто значно менше одиниці. Це пояснюється двома причинами: індукційним розпадом ініціатора і побічними реакціями в «гратці».

Індукційний розпад ініціатора виникає внаслідок його реакції з радикалом росту, тобто має місце передача ланцюга на ініціатор.

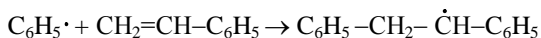
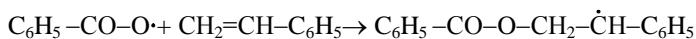
Ефект «гратки» виникає внаслідок утворення в результаті розпаду ініціатора (в даному випадку бензоїлу) двох радикалів, які не можуть упродовж певного часу розійтися через дифузію молекул мономеру і розчинника, які їх оточують. У свою чергу, цей момент спричиняє побічні реакції, які приводять до їхньої дезактивації. Одна з них наведена нижче (радикали в «гратці» зазначені в дужках):



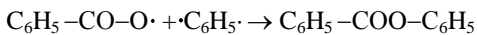
Первинні бензоатні радикали залишають «гратку» шляхом дифузії і внаслідок реакції з мономером. Далі вони можуть декарбосилуватися:



В результаті з мономером можуть реагувати як бензоатні, так і фенільні радикали:



До побічних реакцій, які знижують ефективність ініціювання, належать ще дві реакції:



Загалом ефективність ініціювання визначається природою ініціатора, мономера, розчинника, а також конверсією. Велике значення також має в'язкість середовища, тобто в'язкість мономера або суміші мономер-розчинник. В'язкість визначає рухомість «гратки»: з її збільшенням вихід радикалів з «гратки» ускладнюється і ефективність ініціювання зменшується. Ще більше зменшується ефективність ініціювання з підвищенням конверсії, тобто частки мономера, який перетворюється в полімер.

2.2. Елементарні стадії радикальної полімеризації

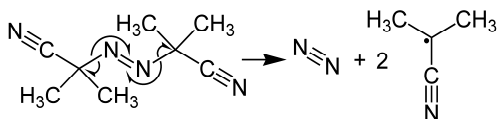
Елементарні стадії радикальної полімеризації, яка має ланцюговий механізм: ініціювання, ріст, обрив і передача ланцюга.

Ініціювання – це утворення радикалів або активних центрів. Як було показано вище, такі активні центри і радикали утворюються при енергетичних діях (нагрівання, фотоліз, радіоліз) або при введенні ініціаторів. Останній спосіб є основним. Кількість ініціатора незначна: 0,1-1,0% від маси мономера.

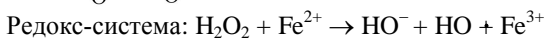
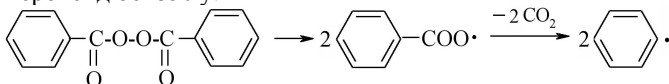
Приклади розпаду деяких ініціаторів:



Дінітрил азодізомаєляної кислоти (азобісізобутиронітрил):

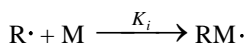
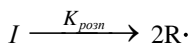


Пероксид бензоїлу:



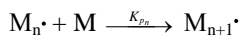
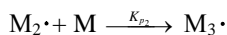
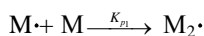
Вільні радикали мають неспарений електрон, довго не існують – вони взаємодіють з іншими атомами і молекулами. Як правило, редокс-системи використовують при кімнатній або понижений температурі, персульфати – при 40-70 °С, діазосполуки – при 50-70 °С, пероксид бензоїлу – при 80-95°С; враховується також розчинність ініціатора в необхідному розчиннику. Ініціатори, розчинні у воді: пероксид гідрогену, персульфати, деякі редокс-системи. В органічних розчинниках розчинаються: пероксид бензоїлу, азo-ініціатори.

На стадії ініціювання радикал, який утворився при розпаді ініціатора, приєднується до мономеру і утворює ланцюг росту.



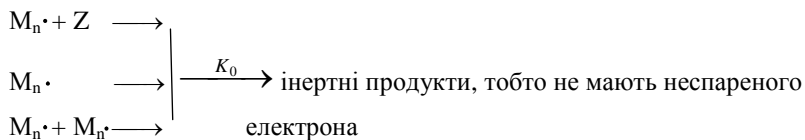
$K_{розп}$ і K_i – відповідні константи швидкості розпаду ініціатора і ініціювання.

Ріст ланцюга – це приєднання молекул мономеру до активного центру, яке повторюється багато разів.



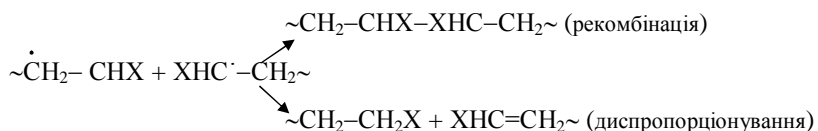
де K_p – константа швидкості росту ланцюга, $K_{p1} = K_{p2} = K_{pn} = K_p$

Обрив ланцюга – це руйнування активного центру внаслідок його реакції з іншим активним центром або побічною речовиною, або в результаті молекулярної перебудови.



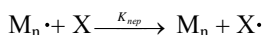
де K_0 – константа швидкості обриву ланцюга.

При взаємодії двох радикалів можлива їх рекомбінація або диспропорціонування:



Обривання ланцюга може відбуватися при будь-якій довжині ланцюга, тому утворюються макромолекули різної довжини і полімер стає полідисперсним. Обривання ланцюга можливе також при взаємодії макрорадикалу з інгібітором. Інгібітори додають до мономера для запобігання полімеризації самого мономера при його зберіганні.

Передача ланцюга – це перехід активного центру на мономер, полімер, розчинник тощо.



де $K_{\text{пер}}$ – константа швидкості передачі ланцюга.

В результаті передачі ланцюга знижується молекулярна маса полімеру.

2.3. Кінетика радикальної полімеризації

Кінетика включає в себе швидкість і механізм хімічної реакції. Залежно від механізму швидкість реакції описується різними рівняннями.

В загальному вигляді швидкість полімеризації можна записати так:

$$v = v_{\text{ін}} + v_{\text{р}} + v_0$$

При утворенні великих макромолекул швидкість полімеризації дорівнює швидкості росту ланцюга:

$$v = K_{\text{р}} \times n \times [\text{M}], \quad (2.1)$$

де: $K_{\text{р}}$ – константа швидкості росту; n – число ланцюгів, які ростуть; $[\text{M}]$ – концентрація мономера.

Для знаходження рівняння швидкості полімеризації використовують принцип стаціонарності, тобто сталість концентрації за часом за умови: $v_{\text{ін}} = v_0$. Щоб одержати рівняння швидкості, потрібно з формули (2.1) виключити n .

Наприклад, при відсутності реакцій обриву $n = [I]_0$, де: $[I]_0$ – вихідна концентрація ініціатора і рівняння швидкості матиме вигляд:

$$v = K_p \times [I]_0 \times [M].$$

2.4. Радикальна кополімеризація

Кополімеризація – це сумісна полімеризація двох або більшої кількості мономерів. В загальному вигляді кополімеризацію можна записати так:



Склад кополімеру і характер розташування ланок у ланцюзі залежать від складу вихідної мономерної суміші, реакційної здатності комономерів і механізму кополімеризації. Більшість кополімерів одержують шляхом радикальної або іонної кополімеризації.

Радикальна кополімеризація проходить в декілька стадій: ініціювання, ріст, обрив і передача ланцюга. Порівняно з полімеризацією кінетична схема кополімеризації більш складна. Для кополімеризації двох мономерів А і В можливі чотири варіанти росту ланцюга:

реакція росту	швидкість реакції росту
• $\sim\text{A} + \text{A} \longrightarrow \sim\text{A}$	$K_{AA} \times [\text{A}] \times [\text{A}]$
• $\sim\text{A} + \text{B} \longrightarrow \sim\text{B}$	$K_{AB} \times [\text{A}] \times [\text{B}]$
• $\sim\text{B} + \text{A} \longrightarrow \sim\text{A}$	$K_{BA} \times [\text{B}] \times [\text{A}]$
• $\sim\text{B} + \text{B} \longrightarrow \sim\text{B}$	$K_{BB} \times [\text{B}] \times [\text{B}]$

де А· і В· – активні центри, які відповідають мономерам А і В; K_y – константа швидкості приєднання мономера до радикала.

2.5. Іонна полімеризація

До середини 50-х років ХХ століття в промисловості полімери одержували, зазвичай, методом радикальної полімеризації. Сьогодні використовують також іонні процеси (майже 20% від загальної маси полімерів, які одержують методом полімеризації). Методом іонної полімеризації в промисловості одержують поліетилен, поліпропілен, полібутилен, поліформальдегід.

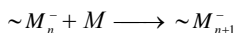
Якщо на кінцевому атомі ланцюг має негативний заряд, така іонна полімеризація має назву аніонної, якщо заряд позитивний – катіонної.

Активний центр може бути поляризованою молекулою, іонною парою або вільним іоном. Іонна полімеризація залежить від природи розчинника, тому проводити іонну полімеризацію складніше, ніж радикальну, але іонна полімеризація забезпечує можливість одержання стереорегулярних полімерів.

В іонній полімеризації відсутні реакції обриву і передачі ланцюга, тобто виникає можливість утворюватись так званим «живим» полімерам.

2.5.1. Аніонна полімеризація

При аніонній полімеризації кінець ланцюга має негативний заряд. Ріст ланцюга при аніонній полімеризації може виглядати так:

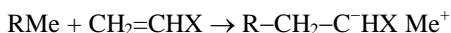
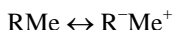


Мономери для аніонної полімеризації:

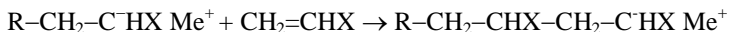
- ненасичені сполуки $CH_2=CXY$, де X – група, яка знижує електронну густину подвійного зв'язку (наприклад, $-CN$, $-NO_2$, $-C_6H_5$, $-CH=CH_2$), Y – інша полярна група;
- гетероциклічні сполуки (оксими, лактони, силосани);
- сполуки, що мають карбонільну групу, наприклад, альдегіди (полімеризуються по зв'язку $C=O$).

Загальна схема аніонної полімеризації включає в себе ініціювання і ріст ланцюга (ланцюговий процес).

Ініціювання:



Ріст ланцюга:



Для аніонної полімеризації характерна відсутність реакцій обриву і передачі ланцюга, тому утворюються «живі» полімери. Після завершення полі-

меризації (тобто коли вичерпався весь мономер) активні центри зберігаються і при додаванні нових порцій мономеру продовжується ріст ланцюга.

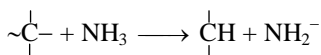
Швидкість аніонної полімеризації:

$$v_p = [I_0] \times [M].$$

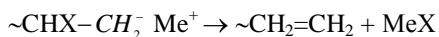
Швидкість аніонної полімеризації залежить від природи розчинника і прискорюється при збільшенні його полярності.

Обрив ланцюга можливий за таких умов:

- шляхом відриву активним центром протона від розчинника або мономеру:

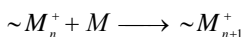


- при перенесенні гідрид-іона з кінця ланцюга на противоіон або на мономер:



2.5.2. Катіонна полімеризація

При катіонній полімеризації кінець ланцюга має позитивний заряд і ріст ланцюга виглядає так:



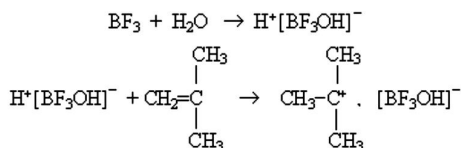
Каталізаторами катіонної полімеризації виступають сполуки кислотного характеру:

- протонні кислоти: H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 , HJO_4 , HF , HBr ;

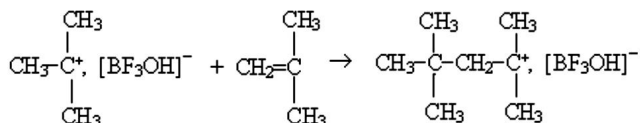
- апротонні кислоти – реагенти Фріделя-Крафтса, які мають загальну формулу MeX_n , де Me – метал, X – галоген. Це кислоти Льюїса BF_3 , BCl_3 , AlBr_3 , TiCl_4 , FeCl_3 . При використанні апротонних кислот необхідно використовувати співкаталізатори – воду, спирти, протонні кислоти, естери.

Схему катіонної полімеризації на прикладі ізобутилену в присутності BF_3 і співкаталізатора H_2O можна показати у такому вигляді:

Ініціювання:



Ріст ланцюга:



Обрив ланцюга при катіонній полімеризації відбувається дуже рідко, але в деяких випадках все таки може відбуватися, наприклад, при перенесенні ланцюга на мономер, при взаємодії макроіону з противоіоном за рахунок переходу іонного зв'язку в ковалентний.

Швидкості елементарних стадій катіонної полімеризації мають вигляд:

Ініціювання $v_{\text{ін}} = k_{\text{ін}} \times [\text{J}]$

Ріст ланцюга $v = k_{\text{р}} \times [P_n^+] \times [\text{M}]$

Обрив ланцюга $v = k_0 \times [P_n^+]$

Передача ланцюга $v = k_{\text{пер}} \times [P_n^+] \times [\text{M}]$,

$[P_n^+]$ – концентрація активних центрів.

2.5.3. Координаційно-іонна полімеризація

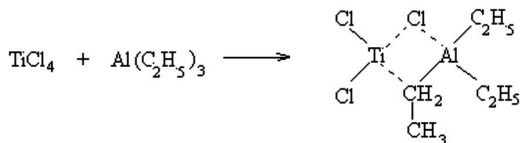
Цей вид полімеризації широко використовують у промисловості для одержання стереорегулярних полімерів. Стереорегулярні полімери відрізняються від нерегулярних (атактичних) тим, що можуть утворювати тривимірні кристали. Такі полімери мають високі температури топлення і низьку розчинність. Стереорегулярні полімери одержують з α -олефінів, алкадієнів.

Координаційно-іонною полімеризацією називають каталітичні процеси утворення макромолекул, в яких стадії розриву зв'язків в мономері передують утворення координаційного комплексу між мономером і каталізатором.

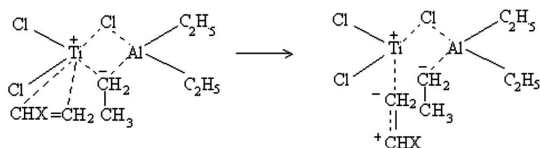
Як стереоспецифічні каталізатори, за допомогою яких одержують стереорегулярні полімери, використовують широко розповсюджені комплексні сполуки, утворені при взаємодії органічних сполук металів I-III груп Періодичної системи з солями перехідних металів IV-VIII груп. Такі каталізатори називають каталізаторами Ціглера-Натта (відкриті в 1954р. і названі на честь їхніх винахідників). З цих каталізаторів в промисловості використовують комплекси алюмінійалкилів або алкилгалогенідів в сполученні з галогенідами титану. Ці каталізатори використовують при полімеризації неполярних олефінів (етилен, пропілен) і алкадієнів (бутадієн, ізопрен). Так, при низькому тиску, одержують поліетилен з високим ступенем кристалічності.

Механізм полімеризації на каталізаторах Ціглера-Натта

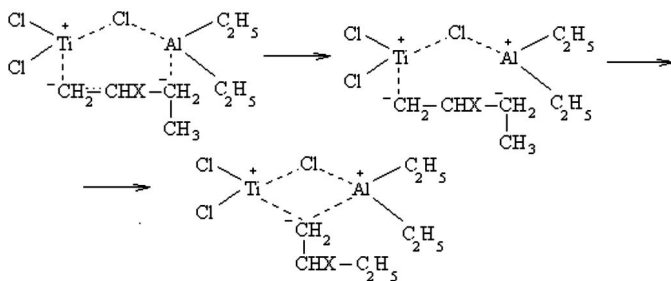
При змішуванні компонентів Ціглера-Натта в середовищі інертних вуглеводнів – розчинників мономеру за відсутності кисню утворюється комплекс такої будови:



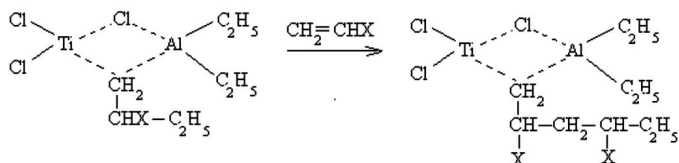
Перед полімеризацією відбувається координація молекул мономеру (етилену або його похідних) біля атому титану і утворюється π -комплекс подвійного зв'язку мономеру з перехідним металом каталізатора титаном (акцептор електронів).



Утворення π -комплексу послаблює зв'язок Me-R в комплексі і комплекс руйнується. До комплексу додається молекула мономеру і утворюється новий шестичленний цикл з наступною перебудовою його в чотириохленний цикл:

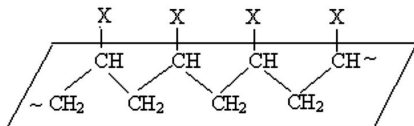


Відновлений чотиричленний цикл в комплексі утримує в своїй структурі один з атомів Карбону з молекули мономеру, а вихідна етильна група видаляється з циклу. Подальше приєднання молекул мономеру відбувається аналогічно. При цьому замісник X біля атома Карбону в молекулі мономеру зберігає відповідне просторове розташування відносно площини основного ланцюга.

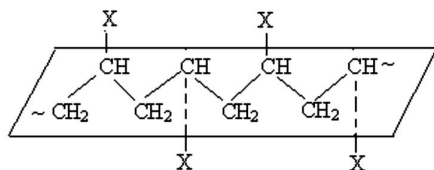


Якщо в процесі росту ланцюга мономерні ланки зберігають відповідне просторове розташування замісників – в цьому випадку утворюються стереорегулярні полімери.

Ізотактична структура утворюється тоді, коли всі замісники розташовані по один бік від площини основного ланцюга макромолекули:



Сіндіотактична структура утворюється при правильному чергуванні замісників X відносно площини основного ланцюга:



При координаційно-іонній полімеризації обрив ланцюга можливий в результаті передачі ланцюга на металоорганічну сполуку або мономер.

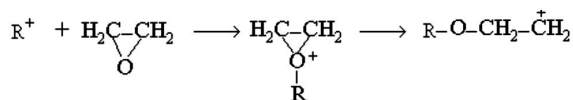
Полімеризація на комплексних каталізаторах відбувається і без обриву ланцюга з утворенням «живих» полімерів.

Полімери, одержані на каталізаторах $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{TiCl}_3$, вміщують 96% стереорегулярної структури.

2.5.4. Полімеризація з розкриттям циклу

Три-, чотири- і п'ятичленні циклічні етери під дією катіонних і аніонних ініціаторів полімеризуються з утворенням лінійних поліетерів. Шестичленні циклічні етери (наприклад, діоксан) не полімеризуються.

Ініціювання:



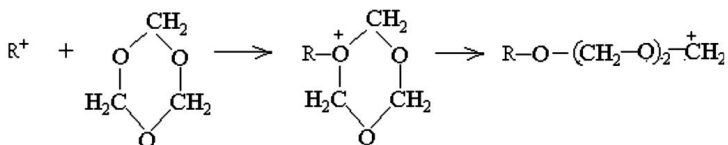
Ріст ланцюга



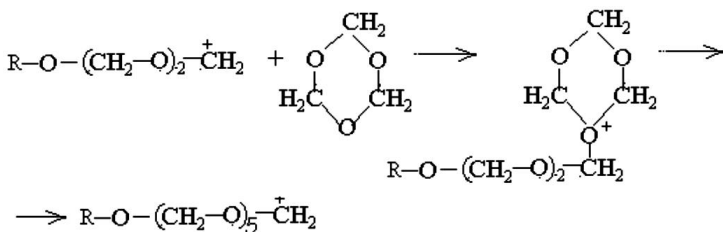
2.5.4.1. Полімеризація циклічних ацеталей

Циклічні ацеталі (триоксан, 1,3-діоксан) і тетрагідрофуран полімеризуються тільки під дією катіонних ініціаторів. При полімеризації триоксана одержують поліоксиетилен, який має будову аналогічну поліформальдегіду.

Ініціювання:



Ріст ланцюга:



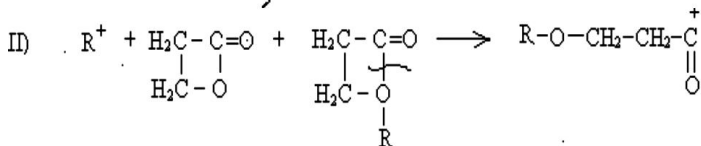
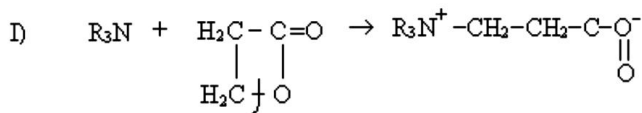
Утворений полімер не стійкий, якщо кінцеві напівацетальні гідроксильні групи повністю не блоковані.

2.5.4.2. Полімеризація циклічних естерів

Циклічні естери ω-гідроксікарбонових кислот полімеризуються під дією катіонних і аніонних ініціаторів з утворенням лінійних аліфатичних поліестерів.

Здатність до полімеризації залежить від кількості членів у циклі (β-пропіолактон, δ-валеролактон, ε-капролактон).

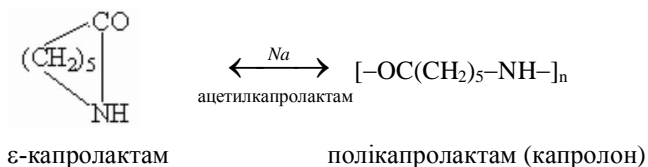
Полімеризація лактонів проходить через розщеплення зв'язку алкіл - оксиген (I) або зв'язку ацил - оксиген (II):



2.5.4.3. Полімеризація циклічних амідів

Лактами полімеризуються з розкриттям циклів під дією іонних ініціаторів з утворенням лінійних поліамідів. Здатність лактамів до полімеризації залежить від кількості членів у циклі, а також від кількості і розташування замісників. П'ятичленний лактам (γ -бутиролактam) полімеризується за аніонним механізмом з утворенням поліаміду, який деполімеризується при 60-80°C. Шестичленний цикл (δ -валеролактam) здатний полімеризуватися. Семичленний лактам (ϵ -капролактam) полімеризується за катіонним і аніонним механізмом з утворенням високомолекулярних полімерів.

Методом аніонної полімеризації ϵ -капролактamu одержують полікапролактam (тривіальна назва капролон):

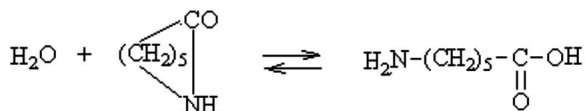


Це так звана швидка полімеризація (2-3 години). Як каталізатори швидкої полімеризації ϵ -капролактама використовують металічний натрій, натрій гідроксид, натрієві солі органічних кислот. Особливістю полі- ϵ -капроаміда, одержаного в результаті аніонної полімеризації, є відсутність кінцевих карбонільних груп. На кінцях ланцюга вміщуються аміногрупи і, можливо, лактамні цикли. В полімері вміщується всього 5% мономеру, тобто значно менше, ніж при гідролітичній полімеризації. Для прискорення реакції полімеризації з каталізатором, наприклад, натрієм, використовують співкаталізатори: N-ацетилкапролактam, ангідриди дікарбонівих кислот, карбонатну кислоту. Полімеризація ϵ -капролактamu відбувається у формі (яка імітує виріб) при температурі нижче температури топлення і без тиску. Цим методом можна одержати відливки в декілька сотень кілограмів.

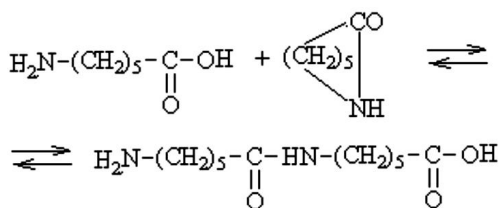
2.5.4.4. Полімеризація ε-капролактаму в присутності ініціатора

Полімеризація ε-капролактаму у присутності ініціатора (вода, 2-амінокапронова кислота, бензойна кислота) є типовою ступеневою реакцією поліамідування. В цьому випадку кінцеві групи утвореної макромолекули є залишками молекул ініціатора.

Ініціювання:



Ріст ланцюга:



У результаті реакції утворюється полі-ε-капролактаму (капрон).

2.6. Способи проведення реакцій полімеризації

В лабораторних умовах реакції полімеризації виконують в три- або чотиригорлих колбах з мішалкою, термометром, з пристроєм для подачі інертного газу (при необхідності). Колбу встановлюють на водяну або піщану баню залежно від температурного режиму процесу.

В промисловості реакції полімеризації в емульсії, суспензії, розчиннику проводять в хімічних реакторах ємністю декілька кубометрів. Реактор повинен бути виготовленим з хімічно стійкого матеріалу, частіше з емалевим покриттям. Реактор обладнується мішалкою і водяною або паровою рубашкою для обігрівання або охолодження реакційної маси. Тип мішалки залежить від в'язкості реакційної маси: це може бути рамна, пропелерна конструкція або інша. Перемішування реагентів іноді виконують за допомогою інертного газу (барботаж). Температура, тиск і термін проведення реакції визначається ви-

дом полімера. Процес проведення полімеризації мономера в масі можна виконувати в будь-якій хімічній ємності відповідних геометричних розмірів і конфігурацій, одержувати блоки і з них потім вирізати необхідні вироби шляхом вирізання, розпилування (ніж, пилка) або обробки на токарно-фрезерних станках.

2.6.1. Полімеризація в масі (блоці)

У мономері розчиняють ініціатор і стабілізатор (для регулювання молекулярної маси(ММ)). Одержану реакційну масу перемішують для здійснення масо- і теплопереносу. Ініціювання можна здійснювати УФ- і радіаційним опромінюванням. Цей спосіб використовують для полімеризації метилметакрилату, стирену, етилену.

Переваги полімеризації в масі:

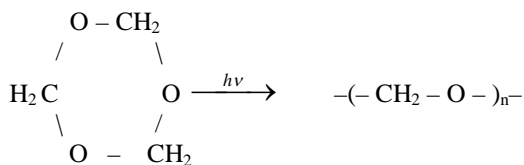
- висока чистота одержаного полімеру;
- відсутні стадії виділення полімеру, видалення розчинника;
- відсутня стадія сушки;
- відсутня стадія обробки полімеру. Полімер одержують у вигляді готового виробу (листи органічного скла);

Недоліки полімеризації в масі:

- недостатній тепло- і масообмін через збільшення в'язкості в процесі полімеризації і неякісного змішування;
- нерівномірна молекулярна маса полімеру через високу екзотермію і гель-ефект.

2.6.1.1. Твердофазна полімеризація

Твердофазну полімеризацію проводять при температурах, нижчих від температури топлення мономера. Полімеризацію ініціюють фото- і радіаційним опромінюванням. Цей вид полімеризації має низькі швидкості; це пояснюється низькими температурами, що обмежує рухомість макромолекул у твердій фазі. Приклад: твердофазна полімеризація формальдегіду шляхом радіаційного опромінювання:



Переваги твердофазної полімеризації:

- одержання полімерів з більш високою молекулярною масою і більш регулярною структурою, ніж при полімеризації у розчиннику чи в масі.

Недоліки твердофазної полімеризації:

- необхідність захисту працівників від опромінювання;
- низька швидкість полімеризації.

2.6.1.2. Газофазна полімеризація

Мономер використовують у газоподібному стані. Процес ініціювання проводять γ -опромінюванням, пароподібним ініціатором (в газовій фазі) або на поверхні твердого каталізатора.

Газофазну полімеризацію можна виконувати двома способами: впроркують каталізатор (типу Циглера-Натта) в газоподібний мономер або впроркують мономер у псевдозріджений прошарок каталізатора. В обох випадках ріст ланцюга полімеру відбувається у високов'язкому середовищі, а мономер поступає із газової фази, а тому швидкість процесу полімеризації залежить від швидкості дифузії мономеру з газової фази, яка визначається парціальним тиском мономеру, температурою і іншими факторами.

При газофазній полімеризації за радикальним механізмом велика вірогідність утворення розгалужених і «зшитих» полімерів внаслідок передачі ланцюга на полімер, при цьому швидкість обривання ланцюгів полімеру низька.

Недоліком газофазної полімеризації є обмежена кількість доступних мономерів: процес малодосліджений і малоосвоєний. Промислове значення має лише газофазна полімеризація етилену на каталізаторах Циглера-Натта.

Процес проводять при високій температурі і тиску 4-5 атм в спеціальних реакторах з розвинутою площиною теплообміну.

2.6.2. Полімеризація в розчині

У промисловості цим способом полімеризують поліакрилонітрил, поліакрилоамід, полівінілацетат, поліізобутираль (катіонна полімеризація), а також одержують блоксополімери.

Полімеризацію в розчині раціонально використовувати в тому випадку, коли зникає потреба видаляти розчинник. Розчин полімеру використовують як готовий продукт (лаки, клеї, адгезиви тощо).

Для проведення полімеризації в розчині мономер і агент передачі ланцюга, так званий стабілізатор (якщо це потрібно), розчиняють в інертному розчиннику.

Переваги полімеризації в розчині:

- легкий контроль в'язкості реакційної маси і відведення тепла.

Недоліки полімеризації в розчині:

- розчинник може брати участь у передачі ланцюга і тим самим впливати на молекулярну масу полімеру (зменшувати її);
- полімер може забруднюватися залишками розчинника і домішками, які були в розчиннику;
- труднощі у відділенні розчинника від полімеру (методом осадження полімеру або випаровування розчинника).

2.6.3. Суспензійна полімеризація

У промисловості цим способом одержують гранули полістирену (для пінополістирену), кополімери стирену з дівінілбенzenом (для іонообмінних смол), полівінілацетат, полівінілхлорид, поліметилметакрилат та інші. Цей спосіб використовують для водонерозчинних мономерів. Мономер диспергують у воді до стану дрібних крапель, які стабілізують (щоб не злипалися) захисними колоїдами, поверхнево-активними речовинами і змішуванням. Ча-

сто як стабілізатор використовують полівініловий спирт. Розмір крапель мономеру залежить від швидкості змішування, співвідношення взятого мономеру і води, від типу і концентрації стабілізатора. Ініціатори повинні розчинятись у мономері. Кожна краплина - це мікрореактор, в якому відбувається полімеризація. Кінетика полімеризації в краплі мономеру не відрізняється від кінетики полімеризації в масі.

Переваги суспензійної полімеризації:

- дисперсійне середовище – вода забезпечує ефективний теплообмін;
- полімер має вузький молекулярно-масовий розподіл (ММР), оскільки в малих краплях контроль за довжиною ланцюга не складний;
- полімер утворюється у вигляді гранул і сферичних частинок;
- одержаний полімер легко відділяється від води шляхом фільтрування, промиванням водою, при цьому видаляються залишки поверхнево-активних речовин;
 - одержаний полімер у вигляді гранул і крихти легко переробляється литтям під тиском.

Недоліком суспензійної полімеризації є необхідність видалення залишків стабілізаторів, які забруднюють стічні води.

2.6.4. Емульсійна полімеризація

Для проведення полімеризації мономер диспергують у воді за участі емульгатора або ПАР (поверхнево-активних речовин), захисних колоїдів і буферних розчинів. В якості ПАР використовують аніонні, катіонні і неіонні сполуки. Емульгатори знижують поверхневий натяг на межі розділу фаз мономер-вода і полегшують процес емульгування мономеру у воді (одержання емульсії мономеру у воді).

Утворена емульсія складається з різних складових: розчин емульгатора у воді, порожня міцела, міцела з мономером, міцела з ланцюгом полімера,

крапля мономеру, латексна частинка з мономером і полімерними ланцюгами.

В емульсійній полімеризації використовують водорозчинні ініціатори (персульфати, гідропероксиди, редокс-системи).

Мономер у воді не розчиняється і молекули ініціатора не входять до складу краплі мономеру.

На відміну від суспензійної, при емульсійній полімеризації в реакційній системі крім крапель мономеру присутні також міцели, в яких солюбілізується мономер.

Полімеризація розпочинається на поверхні міцел, де є ініціатор, і поступово переміщується до середини міцели. З часом мономер всередині міцели вичерпується та ініціатор переміщується до міцели із крапель мономеру. Полімерний ланцюг росте до тих пір, поки до міцели переміститься інший радикал і обірве ланцюг. З утворенням полімеру макромолекули агрегують між собою, збільшуючись при цьому в розмірах та обгортаючись шаром емульгатора. На певній стадії реакції весь емульгатор переходить із міцел в прошарок, адсорбований на поверхні полімерних часток. Мономер продовжує поступати із мономерних крапель в набряклі полімерні частки. По закінченні полімеризації утворюються дрібні частки полімеру, які стабілізовані шаром емульгатора. Ці полімерні частки рівномірно розподілені у водній фазі, таку дисперсію називають латексом.

Латекс використовують як готовий продукт (в якості адгезивів, фарб) або з латексу виділяють полімер шляхом руйнування емульсії з використанням електролітів, висушуванням або виморожуванням.

Механізм емульсійної полімеризації складний і залежить від розчинності мономеру у воді, розчинності ініціатора у воді і в мономері, від співвідношення мономеру і води, емульгатора і води, типу емульгатора.

Емульсійна полімеризація широко використовується в промисловості для одержання полівінлхлориду, полібутиралу, полівінілацетату, поліакрилатів і інших полімерів.

Переваги емульсійної полімеризації:

- легкість регулювання теплообміну;
- висока швидкість процесу і утворення полімеру з високою молекулярною масою;
- продукт емульсійної полімеризації – латекс використовується як готовий продукт, що виключає стадію виділення полімеру з реакційної маси;

Недоліки емульсійної полімеризації.

- забруднення полімеру залишками емульгатора;
- складність видалення емульгатора зі стічних вод;
- за умови, коли латекс не є цільовим продуктом, виникає необхідність в додатковій операції – виділення полімеру з реакційної маси.

Питання для самоконтролю

1. Які три типи активних центрів на кінцях зростаючих ланцюгів мають місце у ланцюговій полімеризації?
2. Як широко використовують метод радикальної полімеризації для одержання полімерів у промисловості?
3. Які хімічні сполуки підлягають радикальній полімеризації? Чому карб-радикал має високу реакційну здатність? Написати реакцію полімеризації етилену і пояснити, як відбувається регенерація активного центру?
4. Назвати основні стадії механізму полімеризації (елементарні акти).
5. Як одержують первинні радикали для ініціювання радикальної полімеризації?
6. Назвати найбільш відомі ініціатори для радикальної полімеризації і характеристики їхнього розпаду.
7. На які групи поділяються окисно-відновні системи? Навести приклад орґано- і водорозчинних окисно-відновних систем.
8. Пояснити суть фотохімічного ініціювання. Коли використовують фотосенсибілізатор, фотоініціатор? Практичне використання фотополімеризації.

9. Радіохімічне ініціювання, його суть перевага перед фотохімічним ініціюванням.
10. Термічне ініціювання. Ефективність термічного ініціювання. Пояснити причини низької ефективності.
11. Назвати елементарні стадії радикальної полімеризації, яка має ланцюговий характер.
12. Написати приклад розкладу ініціаторів: гідропероксиду, калій персульфату, азо-*bis*-ізобутиронітрилу, пероксиду бензолу.
13. Як відбувається ріст ланцюга?
14. Причини обриву ланцюга. Схема обриву ланцюга внаслідок реакції активного центру з іншим активним центром або побічною речовиною.
15. Написати реакції рекомбінації і диспропорціонування при взаємодії двох радикалів.
16. Що таке передача ланцюга. Значення цієї реакції. Схема її.
17. Як записати швидкість радикальної полімеризації у загальному вигляді?
18. Поняття радикальної кополімеризації. Як записати кополімер у загальному вигляді? Стадії кополімеризації. Швидкість реакції кополімеризації. Приклади кополімерів, які одержують у промисловості.
19. Іонна полімеризація, її особливості. Які полімери одержують цим методом? Як широко її застосовують?
20. Що собою представляє активний центр при іонній полімеризації? Значення розчинника. Які стадії процесу полімеризації можуть бути відсутні при іонній полімеризації? Чому виникає можливість одержувати так звані «живі» полімери?
21. Навести схему росту ланцюга при аніонній полімеризації. Які мономерні використовують для аніонної полімеризації?
22. Який заряд на кінці ланцюга при катіонній полімеризації? Показати схематично ріст ланцюга.

23. Які сполуки можуть каталізувати катіонну полімеризацію? Схема стадії ініціювання катіонної полімеризації на прикладі ізобутилену в присутності BF_3 і H_2O .
24. Навести схему стадії і ріст ланцюга на прикладі ізобутилену в присутності BF_3 і H_2O .
25. Навести формули швидкості катіонної полімеризації для стадій ініціювання і росту ланцюга виходячи з концентрації активних центрів і мономера.
26. Координаційно-іонна полімеризація. Переваги стереорегулярних полімерів. Приклади стереоспецифічних каталізаторів.
27. Компоненти каталізатора Ціглера-Натта. Формула комплексу, який вони утворюють.
28. Який цикл утворюється при додаванні мономеру до комплексу Ціглера-Натта? Як приєднується молекула мономера до чотиричленного циклу?
29. Як розташовуються замісники ізо- і сіндіотактичної структури відносно площини основного ланцюга макромолекули? Який відсоток стереорегулярної структури вміщують полімери на каталізаторах.
30. Які циклічні етери полімеризуються під дією катіонних і аніонних ініціаторів з утворенням лінійних етерів? Чи полімеризуються шестичленні стадії ініціювання і росту ланцюга?
31. Особливості полімеризації циклічних ацеталей. Полімеризація триоксана.
32. Полімеризація циклічних естерів ω -гідроксилкарбонових кислот. Іонний механізм.
33. Полімеризація циклічних амідів. Залежність здатності лактамів до полімеризації від кількості членів у циклі.
34. Реакція синтезу капролону. Властивості і практична цінність капролону.
35. Полімеризація ϵ -капролактаму у присутності води. Стадії ініціювання і росту ланцюга (реакція синтезу капрону).

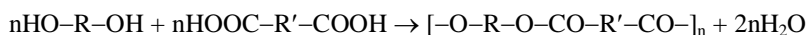
36. Способи проведення реакцій полімеризації. Полімеризація в масі, її суть, переваги і недоліки. Полімери, які одержують шляхом полімеризації в масі, в розчині.
37. Твердофазна полімеризація, суть, переваги і недоліки.
38. Газофазна полімеризація, її суть. Газофазна полімеризація етилену на каталізаторах Ціглера-Натта.
39. Суспензійна полімеризація, її суть, переваги і недоліки. Полімери, які одержують цим способом у промисловості.
40. Емульсійна полімеризація. Роль емульгатора, міцел. Латекс. Перевага і недоліки емульсійної полімеризації. Полімери, які одержують способом емульсійної полімеризації.

РОЗДІЛ 3. СИНТЕЗ ПОЛІМЕРІВ МЕТОДОМ ПОЛІКОНДЕНСАЦІЇ

3.1. Особливості процесу. Вплив супутних процесів

Поліконденсація – це процес утворення полімерів з двох- або поліфункціональних сполук, який супроводжується виділенням побічної низькомолекулярної речовини, наприклад, води, спирту, галогенгідрогену.

Синтез поліестеру із гліколю і дікарбонової кислоти:



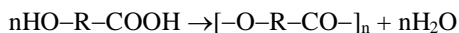
Утворення полімеру відбувається за рахунок взаємодії функціональних груп гліколю (–ОН) і дікарбонової кислоти (–COOH).

Механізм реакції – ступеневий, ріст ланцюга – дуже повільний (на відміну від ланцюгової полімеризації).

Елементарний склад одержаного полімеру не відповідає складу вихідних мономерів (через виділення низькомолекулярних речовин).

Поліконденсація – це ефективний метод одержання в промисловості поліамідів, поліестерних смол, в тому числі поліестерних і поліамідних волокон.

Гомополіконденсація відбувається за участю одного мономера (з різними функціональними групами):



Гетерополіконденсація – це реакція за участю двох мономерів, у яких функціональні групи одного мономера реагують з функціональними групами другого мономера; прикладом може бути синтез поліестеру, наведений на початку цього розділу.

Якщо в реакції поліконденсації беруть участь біфункціональні мономері, то одержують лінійні полімери, а за участю три- і поліфункціональних мономерів – одержують тривимірні полімери.

Розрізняють зворотну і незворотну поліконденсацію. При зворотній поліконденсації полімер реагує з низькомолекулярною речовиною.

Зворотність реакції характеризується значенням константи рівноваги:

$$K = \frac{[X] \times [Z]}{[A] \times [B]}$$

де [A], [B] – концентрації функціональних груп; [X] і [Z] – концентрації утворених при конденсації зв'язків і побічного продукту.

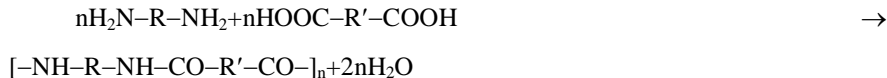
Для зворотних реакцій значення константи рівноваги (K) знаходиться в межах до 100, для незворотних $K \geq 1000$.

Мономери, які використовуються при поліконденсації, бувають трьох видів:

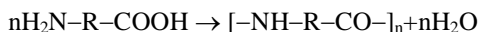
- мономери з однаковими функціональними групами, які здатні реагувати між собою:



- мономери з однаковими функціональними групами нездатні реагувати між собою, але здатні реагувати з функціональними групами іншого мономеру:



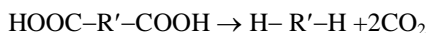
- мономери з різними функціональними групами, які здатні реагувати між собою:



При поліконденсації слід враховувати вплив супутних процесів, які поділяються на фізичні та хімічні.

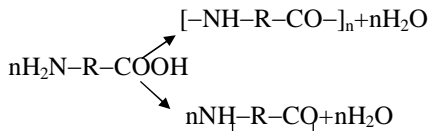
До фізичних супутних процесів відносять виключення функціональних груп із реакції внаслідок випадання полімеру в осад; блокування функціональних груп молекулами розчинника; підвищення в'язкості реакційного середовища та ін.

До хімічних супутних процесів відносять: небажані реакції функціональних груп з домішками, розчинниками, монофункціональними домішками; розкладання функціональних груп:

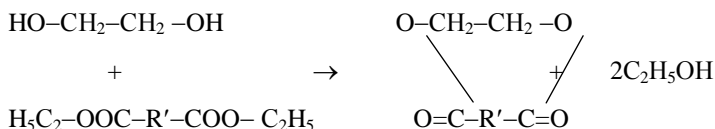


Також існують реакції, які ускладнюють поліконденсацію, наприклад, реакції циклізації і деструкції.

Внутрішньомолекулярна циклізація відбувається при синтезі поліаміду з амінокислоти:



Міжмолекулярна циклізація відбувається при взаємодії функціональних груп різних молекул:



Ускладнює поліконденсацію також деструкція макромолекул, яка може відбуватися при взаємодії продуктів поліконденсації з низькомолекулярними речовинами.

3.2. Кінетика поліконденсації

Швидкість процесу поліконденсації можна виразити через концентрацію функціональних груп. Якщо мономері взяті в еквімолярних кількостях, тобто $[A]=[B]$, то кінетичне рівняння поліконденсації має вигляд:

$$v = \frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = k \times [A] \times [B] = k[A]^2 \quad (3.1)$$

$[A]$ і $[B]$ – концентрації функціональних груп, k - константа швидкості реакції.

Після підстановки в рівняння (3.1) вихідної концентрації функціональних груп $[A]_0$, конверсії x і інтегрування одержуємо:

$$v = k \times t \times [A]_0 = \frac{x}{1-x} \quad (3.2)$$

Це рівняння вірне для незворотних процесів і для початкових стадій зворотних процесів. Рівняння (3.2) можна привести до вигляду:

$$\bar{P} = k \times t \times [A]_0 \quad (3.3)$$

\bar{P} - середньочислова ступінь поліконденсації.

Для зворотної поліконденсації вірне рівняння:

$$\bar{P} = \sqrt{\frac{K}{[Z]}} \quad (3.4)$$

K – константа рівноваги, $[Z]$ – концентрація низькомолекулярного продукту.

З рівняння (3.4) видно, що для одержання високомолекулярного продукту у зворотних процесах необхідно знизити концентрацію низькомолекулярного продукту (за допомогою вакууму, підвищення температури або проведення процесу в тонкому прошарку реагуючих мономерів).

Для незворотних процесів характерні високі швидкості і малі енергії активації; ці процеси екзотермічні.

Для зворотних процесів поліконденсації характерні низькі швидкості і великі енергії активації.

3.3. Фактори, які впливають на молекулярну масу продуктів поліконденсації

Такими факторами є: глибина перетворення мономерів у полімер, співвідношення вихідних мономерів, концентрація регуляторів молекулярної маси (ММ), умови синтезу.

Глибина перетворення мономеру в полімер

Чим глибше пройшла реакція поліконденсації ($X \rightarrow 1$, тобто 100%), тим більший розмір макромолекул і їх ММ. Довжина макромолекул безперервно зростає з часом. Ця закономірність поліконденсації відрізняється від закономірності ланцюгової полімеризації, коли з часом зростає ступінь перетворення мономеру, а ММ не змінюється. Характерною особливістю полімеру, який утворюється при поліконденсації, є його полідисперсність, тобто широке макромолекулярне розподілення (ММР). Збільшення конверсії підвищує полідисперсність полімеру.

Вплив співвідношення вихідних мономерів на молекулярну масу полімеру при поліконденсації

Для одержання полімеру з високою ММ потрібно підтримувати еквімолярне співвідношення мономерів при поліконденсації, що відображено на рис. 3.1.

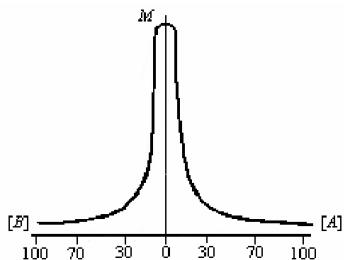


Рис. 3.1. Залежність молекулярної маси полімеру, одержаного при поліконденсації, від співвідношення мономерів А і В

Вплив концентрації регулятора молекулярної маси

З ростом концентрації регулятора ММ як монофункціональної сполуки зменшується ММ полімеру.

Умови синтезу

Процес поліконденсації, як правило, спочатку проводять при високій температурі, а після досягнення рівноваги – при низькій. Підвищення температури полегшує видалення побічних продуктів реакції, але мало впливає на величину ММ полімеру. Водночас підвищення температури і концентрації мономеру скорочує термін досягнення найбільшої ММ. Підвищення температури можна замінити продуванням реакційної маси інертним газом або використанням вакууму, що допоможе видаляти побічні продукти реакції внаслідок звороту напрямку реакції в бік утворення полімеру.

На значення ММ продуктів поліконденсації може впливати спосіб проведення реакції поліконденсації: в розчиннику, в розтопі, на межі розподілу фаз. Наприклад, при проведенні міжфазної поліконденсації константи швид-

кості дуже високі, а тому процес можна здійснювати при низьких температурах і одержувати полімер з високою молекулярною масою.

3.4. Способи проведення реакцій поліконденсації

Основними способами проведення реакцій поліконденсації є: в розтопі, в розчині, на межі розділу фаз (міжфазна) і в твердій фазі.

3.4.1. Поліконденсація в розтопі

Цей спосіб поліконденсації широко використовують у промисловості для синтезу аліфатичних поліамідів і поліестерів (наприклад, поліаміду бб і поліметилентерефталату) за відсутності розчинників; одержаний полімер знаходиться у вигляді розтопу.

Процес проводять так: суміш мономерів чи олігомерів довго нагрівають при температурі, яка перевищує температуру топлення полімеру, тобто при 200-300°C. Процес спочатку проводять в атмосфері інертного газу, з метою запобігання окиснення і деструкції полімеру, а в кінці процесу використовують вакуум для видалення побічних низькомолекулярних продуктів реакції.

Переваги поліконденсації в розтопі:

- можливість використання мономерів з низькою реакційною здатністю;
- високий вихід і чистота полімеру;
- можливість використання розтопу полімеру для формування волокна і плівок.

Недоліки поліконденсації в розтопі:

- необхідність використання термостійких мономерів;
- довготривалість процесу;
- необхідність проведення процесу при високих температурах.

3.4.2. Поліконденсація в розчині

В промисловості незворотну поліконденсацію використовують для одержання полікарбонатів, поліакрилатів і деяких поліамідів.

Зворотну поліконденсацію в розчині широко практикують у лабораторних умовах. Мономери знаходяться у рідкій фазі в розчиненому стані. Використовують суміш двох, а іноді і трьох розчинників, оскільки важко підібрати такий розчинник, щоб у ньому розчинялись обидва мономери. Зазвичай використовують синергійні суміші, в яких мономери розчиняються краще, ніж в кожному окремому розчиннику. Повна розчинність мономеру і полімеру в реакційному середовищі є гарантією одержання полімеру з високою молекулярною масою.

Переваги поліконденсації в розчині:

- можливість проведення процесу в м'яких умовах і при більш низьких температурах ніж в розтопі, що виключає деструкцію мономеру і полімеру;
- розчинник часто буває каталізатором процесу;
- одержані полімери можна використовувати у вигляді розчинів для виготовлення волокна і плівок;
- полегшено видаляється з розчину низькомолекулярний продукт;
- полегшена теплопередача, що важливо в екзотермічних реакціях.

3.4.3. Міжфазна поліконденсація

Реакція відбувається на поверхні розділення двох рідких фаз, які не змішуються.

Процес проводять так: один з мономерів розчиняють у воді, а другий – у розчиннику, який не змішується з водою. На межі розділення водного і, наприклад, вуглеводного середовищ утворюється полімер. Для підвищення швидкості необхідне змішування. Полімер фільтрують, промивають і сушать. Методом міжфазної конденсації одержують поліаміди і поліестери.

Переваги міжфазної поліконденсації:

- великі швидкості реакції при низьких температурах і атмосферному тиску;

- можливість одержувати високоплавкі полімери.

Недоліки міжфазної поліконденсації:

- великі обсяги розчинів вихідних реагентів за рахунок використання розведених розчинів;
- необхідність використовувати мономери з високою реакційною здатністю.

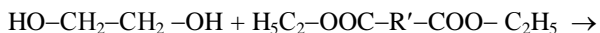
3.4.4. Поліконденсація в твердій фазі

У промисловості такі процеси не використовують; частіше першу стадію проводять в розчині, а останню – в твердій фазі. Наприклад, для одержання фенолформальдегідних і епоксидних полімерів використовують тривимірну поліконденсацію (структурування).

Питання для самоконтролю

1. Поліконденсація. Визначення процесу. Приклад реакції синтезу поліестеру із гліколей і дікарбонової кислоти.
2. Механізм реакції поліконденсації. Відповідність елементарного складу одержаного полімеру складу вихідних мономерів.
3. Які полімери одержують в промисловості методом поліконденсації?
4. Написати приклади реакцій гомо- і гетерополіконденсації.
5. Функціональність мономерів для одержання лінійних і тривимірних полімерів.
6. Зворотна і незворотна поліконденсація. Формула і значення константи рівноваги для зворотних процесів поліконденсації.
7. Назвати і написати формули трьох видів мономерів, які використовують у процесах поліконденсації.
8. Назвати фізичні супутні процеси, які виключають функціональні групи мономерів із сфери реакції і тим самим перешкоджають процесу поліконденсації.
9. Назвати хімічні супутні процеси, які перешкоджають перебігу реакцій поліконденсації.

10. Написати реакцію внутрішньомолекулярної циклізації, яка має місце при синтезі поліаміду з амінокислоти.
11. Написати реакцію міжмолекулярної циклізації при взаємодії таких молекул:



12. Виразити швидкість процесу поліконденсації через концентрацію функціональних груп мономерів.
13. Написати рівняння для визначення ступеню поліконденсації для незворотних і зворотних процесів.
14. Порівняти швидкості і енергії активації в процесах поліконденсації для незворотних і зворотних процесів.
15. Для чого використовують вакуум в процесах поліконденсації?
16. За допомогою яких заходів можна підвищити ступінь поліконденсації?
17. Які фактори впливають на молекулярну масу продуктів поліконденсації?
18. Величина полідисперсності при поліконденсації порівняно з полімеризацією. Полідисперсність як макромолекулярне розподілення, як вона змінюється при збільшенні конверсії?
19. Довжина макромолекул безперервно зростає за часом; ця закономірність притаманна процесам поліконденсації чи полімеризації?
20. Для чого в процесах поліконденсації необхідно підтримувати еквімолярне співвідношення мономерів? Показати це на рисунку.
21. В процесах поліконденсації іноді використовують регулятори молекулярної маси. Як впливає збільшення концентрації регулятора на величину молекулярної маси полімера?
22. Чому в процесах поліконденсації технологічний процес синтезу полімеру спочатку ведуть при високій температурі, а після досягнення рівноваги – при низькій? Чим можна замінити підвищення температури (продувкою, вакуумом)?
23. Як впливає спосіб проведення реакцій поліконденсації на величину молекулярної маси полімеру? Який спосіб найбільш придатний для одер-

жання високих констант швидкостей процесу при низьких температурах і високої молекулярної маси полімеру.

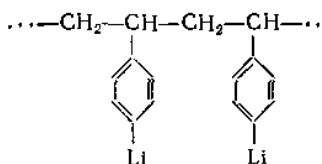
24. Написати реакцію одержання поліаміду на основі амінокапронової кислоти.
25. Написати реакцію взаємодії адипінової кислоти з гексаметилендіаміном. Назвати продукт реакції.
26. Назвати основні способи проведення реакцій поліконденсації.
27. Поліконденсація в розтопі. Які полімери одержують цим способом.
28. Описати технологію проведення процесу поліконденсації в розтопі.
29. Назвати переваги і недоліки поліконденсації в розтопі.
30. Поліконденсація в розчині. Полімери, які одержують цим способом.
31. Чому в процесах поліконденсації часто використовують синергічні суміші розчинів?
32. Технологія проведення процесу поліконденсації у розчині.
33. Переваги поліконденсації в розчині.
34. Міжфазна поліконденсація. Суть процесу. Технологія проведення процесу. Полімери, які одержують цим методом.
35. Поліконденсація в твердій фазі. Особливості технології. Приклади одержання полімерів цим методом.

РОЗДІЛ 4. СИНТЕЗ ПОЛІМЕРІВ МЕТОДОМ ХІМІЧНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ ПОЛІМЕРІВ

Для одержання нових полімерів використовують третій метод синтезу полімерів, а саме: хімічні перетворення полімерів. Цей метод також використовують для модифікації властивостей відомих полімерів.

Із поліакролеїну можна також одержати полімерні оксими, гідразон, фенілгідразон і інші аналоги відповідних органічних низькомолекулярних речовин.

Цікавим є одержання високомолекулярних сполук, які містять лужні і лужноземельні метали, наприклад, синтез полі-*n*-літійстирена. Спочатку ізотактичний кристалічний полістирен перетворюється у полі-*n*-іодстирен, який реагує з бутиллітієм і утворює полі-*n*-літійстирен:



Основними різновидами хімічних перетворень виступають:

1. Реакції, що перебігають без зміни ступеня полімеризації (внутрішньомолекулярні та полімераналогічні перетворення).
2. Реакції, що призводять до збільшення ступеня полімеризації (структурування полімерів, одержання блококополімерів і прищеплених кополімерів).
3. Реакції, що призводять до зменшення ступеня полімеризації (деструкція полімерів).

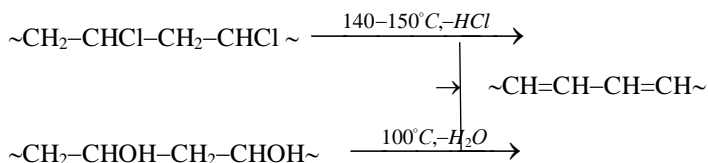
4.1. Реакції, що перебігають без зміни ступеня полімеризації

Реакції, які можуть привести до утворення нових видів полімерів – це реакції внутрішньомолекулярних перетворень та полімераналогічні перетворення.

4.1.1. Реакції внутрішньомолекулярних перетворень

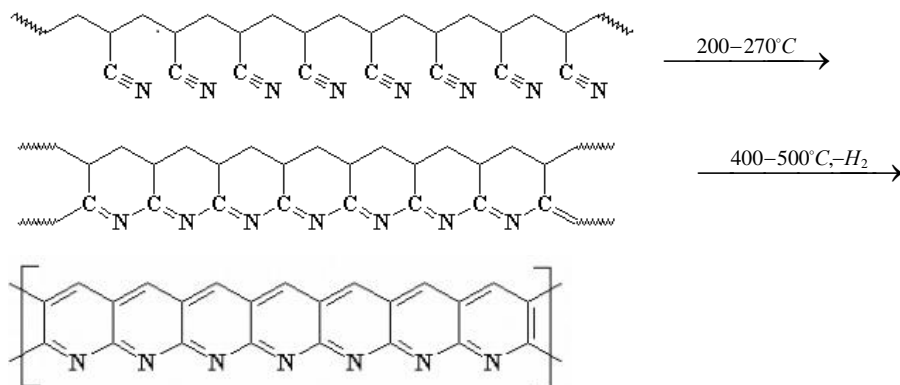
До реакцій внутрішньомолекулярних перетворень відносяться хімічні реакції обумовлені внутрішньомолекулярними перегрупуваннями або взаємодією між собою атомів або функціональних груп однієї молекули і не приводять до значної зміни ступеню полімеризації вихідного полімера. Внутрішньомолекулярні перетворення протікають під дією фізичних факторів: тепла, світла, випромінювання високої енергії і (або) різних хімічних реагентів.

До таких реакцій належать реакції дегідрохлорування хлорвінілових полімерів або реакції дегідратації полівінілового спирту, які приводять до утворення полівініленів – полімерів з системою кон'югованих зв'язків:



Полівінілени – лінійні кристалічні полімери.

Реакції внутрішньомолекулярної циклізації поліакрилонітрилу також відносяться до реакцій внутрішньомолекулярних перетворень:



Внутрішньо молекулярна циклізація при температурах до 270°C обумовлена переходом групи $\text{C}\equiv\text{N}$ в $\text{C}=\text{N}$. При більш високих температурах відбу-

вається дегідрування, яке приводить до утворення кон'югованих С–С-зв'язків в нафтиридинових циклах. Такі циклічні полімери мають високу термостійкість.

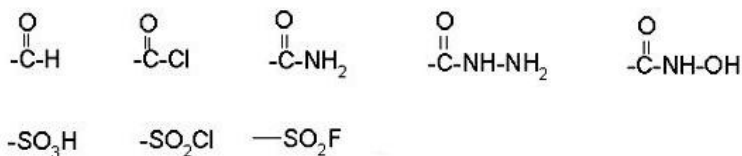
Внутрішньомолекулярні перетворення широко використовують для синтезу термостійких поліімідазолів, поліоксадіазолів, поліамідів, полімерів які мають властивості напівпровідників і не можуть бути одержаними реакціями полімеризації і поліконденсації.

Переваги реакцій внутрішньомолекулярних перетворень порівняно з багатьма іншими типами реакцій полімерів полягають у можливості їхнього проведення на уже готових виробках – плівках або волокнах.

Використання реакцій внутрішньомолекулярних перетворень відкриває широкі можливості для синтезу і модифікації полімерів.

4.1.2. Полімераналогічні перетворення

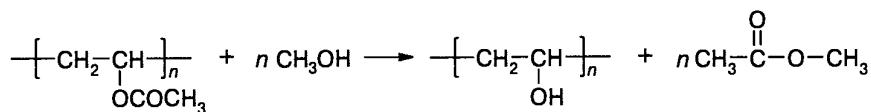
Особливе значення мають реакції одержання полімерів з інших високомолекулярних сполук, які містять реакційноздатні функціональні групи. Умови реакції повинні підбиратися таким чином, щоб запобігти можливості деструкції макромолекулярних ланцюгів. У результаті таких хімічних перетворень змінюється хімічний склад полімеру без суттєвої зміни ступеня полімеризації. Такі реакції і були названі Штаудінгером реакціями полімераналогічних перетворень. У реакції полімераналогічних перетворень можуть вступати сполуки з різноманітними функціональними групами, наприклад:



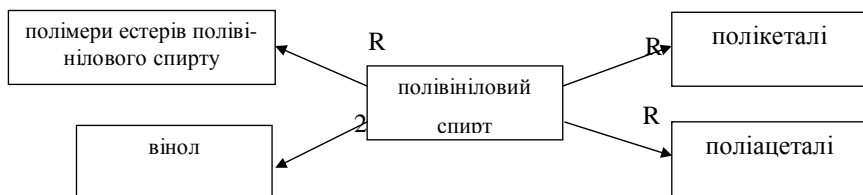
На цьому методі засновані промислові способи одержання багатьох полімерів: полівініловий спирт, полівінілбутираль, етери і естери целюлози, нітроцелюлоза, карбоксіметилцелюлоза, гідратцелюлоза та ін.

4.1.2.1. Хімічні перетворення полівінілового спирту

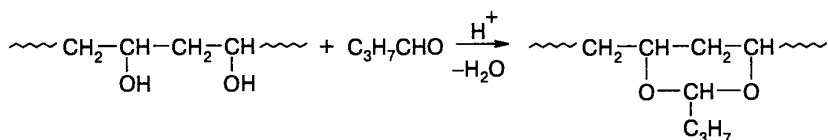
В промисловості полівініловий спирт одержують алкоголізом полівінілацетату:



Продуктами полімераналогічних реакцій полівінілового спирту є поліацетали, полікеталі, полімери естерів полівінілового спирту, вінол.

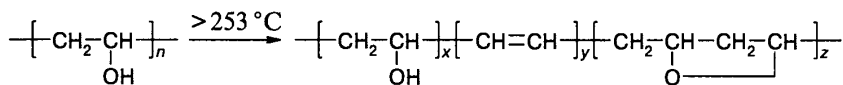


Поліацетилювання і полікеталювання здійснюють шляхом обробки полівінілового спирту ацетальдегідом і кетонами, що призводить до утворення поліацеталей і полікеталей, якісних плівкоутворювальних матеріалів. Прикладом може слугувати реакція одержання полівінілбутиралю, широко використовуваного в багат шаровому склі типу «триплекс».



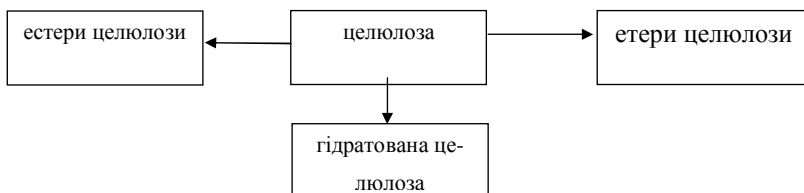
Поліестерифікація полівінілового спирту або переестерифікація полівінілацетату дозволяє одержувати полімери естерів загальної формули $(-\text{CH}_2-\text{CHOCOR}-)_n$, які використовують в якості лаків.

Волокно з полівінілового спирту одержують шляхом витягування з розчинів. Термооброблені полівінілспиртові волокна відомі під назвою «вінол». Хімічні перетворення полівінілового спирту при термообробці досить складні; основними реакціями є дегідратація і внутрішньомолекулярна циклізація:

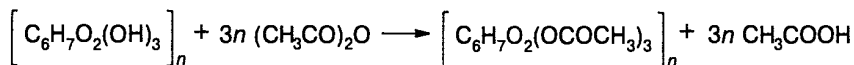


4.1.2.2. Хімічні перетворення целюлози

Шляхом полімераналогічних перетворень з целюлози одержують три основні класи цінних полімерних матеріалів: естери целюлози, етери целюлози та гідратовану целюлозу.

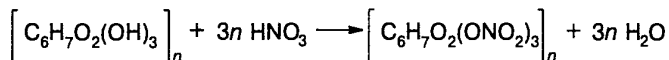


Естери целюлози – ацетати – одержують дією на целюлозу оцтового ангідриду в присутності каталізатора – сульфатної або хлорної кислот або їх сумішей:



Процес екзотермічний. Спочатку одержують триацетат – так званий первинний ацетат. Для одержання вторинного ацетату здійснюють гідроліз – відщеплення зв'язаної оцтової кислоти до потрібного вмісту ацетатних груп у целюлозі.

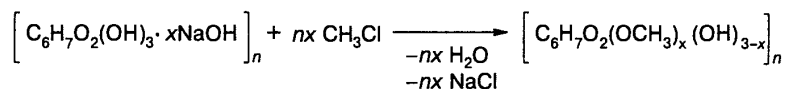
Нітрати целюлози. Нітрати одержують дією на целюлозу суміші нітратної та сульфатної кислот:



Реакція перебігає, починаючи з 0°C. Ступінь заміщення визначається тільки складом нітрувальної суміші.

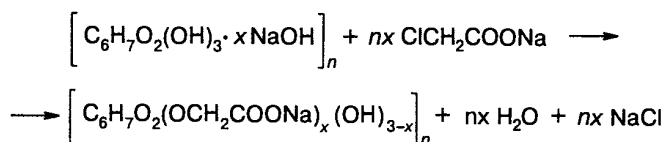
Етери целюлози. Для їх одержання целюлозу спочатку активують шляхом обробки лугом, при цьому целюлоза набрякає. В якості

алкілірувальних агентів використовують алкілгалогеніди, алкілсульфонати та ін. Реакція утворення метилцелюлози перебігає при 80-100°C під тиском:



Вихід реакції збільшується з підвищенням тиску і зниженням температури.

Карбоксиметилцелюлоза. Карбоксиметилцелюлозу одержують при взаємодії лужної целюлози з монохлороцтовою кислотою або її натрієвою сіллю:

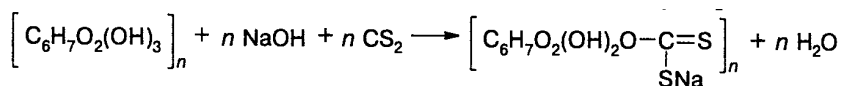


Екзотермічна реакція перебігає за 1,5-2 години, при цьому температура підвищується від 20 до 40°C самовільно.

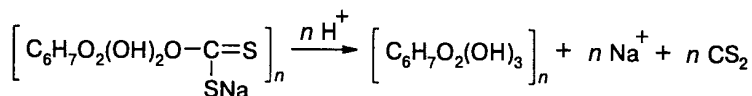
Структурна модифікація целюлози. Гідратцелюлоза за складом аналогічна похідній целюлозі, відрізняється від неї розташуванням ланок і має збільшений ступінь гідратації полярних груп.

Гідратцелюлозу одержують двома методами: фізичним і хімічним. В першому випадку целюлозу розчиняють і знову висаджують. В другому випадку шляхом полімераналогічної реакції целюлозу переводять в одне з її похідних, потім останнє, в результаті реакції гідролізу, знову переводять в целюлозу. Обидва методи призводять до структурної модифікації целюлози.

Хімічним методом виробляють віскозне і мідноамоніачне волокно – перше штучне волокно, одержане людиною. Технологія, розроблена в 20-30 роках ХХ ст. включає дві стадії. На першій стадії целюлоза послідовно обробляється лужним розчином і сіркокарбонем:



Утворений ксантогенат розчиняють у лужному розчині, а потім в кислому середовищі проводять зворотну реакцію, яка закінчується утворенням гідратцелюлози:



Таким чином, полімераналогічні перетворення дають можливість розробляти нові класи полімерів і в широкому діапазоні змінювати властивості і сфери застосування готових продуктів.

4.2. Реакції, що призводять до збільшення ступеня полімеризації

До цих реакцій відносяться реакції структурування полімерів, одержання блок-кополімерів і прищеплених кополімерів.

Реакціями структурування називають реакції утворення поперечних зв'язків між макромолекулами, що приводить до одержання полімерів просторової будови. Ці реакції можуть відбуватися в процесі синтезу полімеру, або в процесі переробки чи експлуатації одержаних лінійних полімерів. У процесі синтезу полімерів структурування макромолекул є небажаним явищем, оскільки в результаті цього утворюються нерозчинні і неплавкі полімери і видалення продукту синтезу з реактора стає проблематичним. При полімеризації застосовують методику утворення полімерів лінійної або розгалуженої будови. При виготовленні з таких полімерів потрібних виробів часто спеціально проводять реакції структурування. В гумовій промисловості такі реакції називають вулканізацією, а в полімерній промисловості – структуруванням.

Невелика кількість поперечних зв'язків дає можливість одержувати м'які еластичні продукти; збільшення кількості поперечних місткових зв'язків приводить до утворення жорстких матеріалів, а дуже густа сітка звивок дає можливість одержувати тверді полімерні матеріали.

Поперечні хімічні зв'язки утворюються між атомами карбону сусідніх макромолекул без додавання будь-яких речовин або з додаванням хімічних речовин, які спеціально вводяться в систему; такі речовини називають вулканізаторами або каталізаторами, ініціаторами. Полімери, які утворюють при нагріванні просторову сітку, називають термореактивними. Полімери, які не утворюють просторової сітки і які при температурі м'якшають і переходять із твердого стану в еластичний, називають термопластами. Найбільш важливими в техніці реакціями структурування є: вулканізація каучуків, структурування смол, висихання фарб. Реакції структурування лінійних полімерів мають велике практичне значення.

4.2.1. Вулканізація каучуків

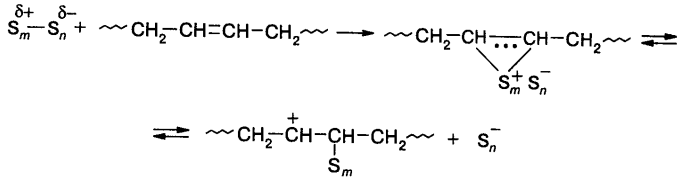
Для природних і синтетичних каучуків не характерна термореактивність. Для одержання просторової структури до каучуків додають спеціальні вулканізуючі агенти: Сульфур, Селен, Телур, Оксиген. Частіше використовують Сульфур.

Існує дві точки зору відносно механізму реакції вулканізації каучуку. Перша точка зору: реакція Сульфуру з каучуком протікає за радикальним механізмом. Радикали виникають внаслідок гомолітичного розриву восьмичленних циклів S_8 при високій температурі. Проте вільні радикали в реакційному середовищі не були виявлені, до того ж типові ініціатори і інгібітори радикальної полімеризації не мали впливу на швидкість вулканізації, а тому був запропонований альтернативний – іонний механізм вулканізації.

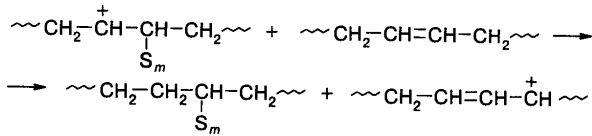
Про іонний механізм свідчать такі фактори: прискорювальна дія кислот і лугів, полярних розчинників, а також аналіз продуктів модельних реакцій олефінів зі Сульфуром. Вважають, що при високих температурах циклічний Сульфур може мати як гомолітичний розпад, так і гетеролітичний. При гетеролітичному розпаді утворюються іонні пари або розділені іони:



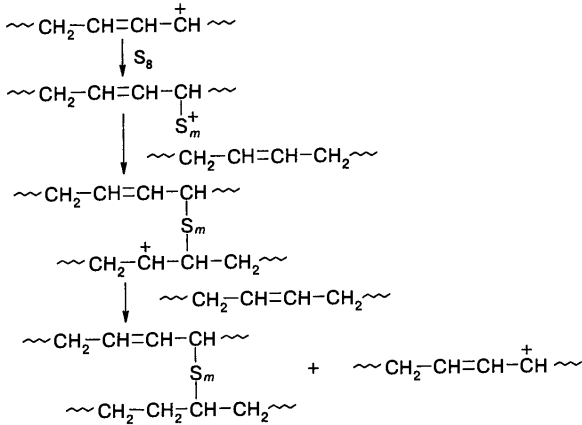
Реакція ініціювання вулканізації полягає у приєднанні сульфурового іона до ненасиченого зв'язку макромолекул.



Утворений карбокатион перетворюється в стійкий алільний карбокатион в результаті реакції з іншою макромолекулою:

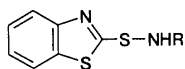


Подальша послідовність реакцій за участю Сульфуру приводить до утворення зшивки і регенерації карбокатиону:



Згідно до обох механізмів – радикального і іонного – сульфурна полімеризація дієнів-1,3 є ланцюговим процесом. На практиці для прискорення реакції вулканізації використовують прискорювачі і активатори.

Наприклад, в якості прискорювача реакції вулканізації використовують 2 – меркаптобензотіазол:

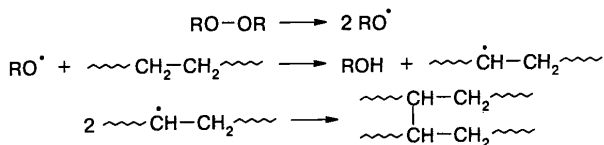


і його похідні.

Для підсилення дії прискорювачів використовують суміші оксидів металів, наприклад ZnO з жирними кислотами. При вулканізації натурального каучуку в реакційне середовище вводять 4-5% Сульфуру; одержаний полімер має еластичність 850%, максимум міцності – 29МПа. Така гума використовується в автомобільній промисловості для виготовлення шин і камер.

Якщо в каучук додати 32-50% сульфуру, то каучук перетвориться в ебоїт – жорсткий и міцний матеріал, практично не здатний деформуватися.

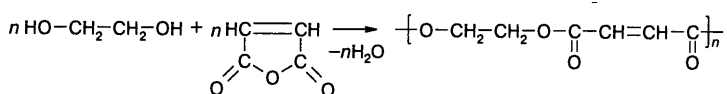
Якщо макромолекули не містять ненасичених груп, то їхнє структурування виконується пероксидами, які розпадаються при високих температурах, наприклад дікуміл- і ді-*трет*-бутилпероксидами. Радикали, які утворюються при розпаді пероксиду, відривають атоми Гідрогену від молекул, серединні радикали з'єднуються, утворюючи зшивку:



Якщо такий спосіб недостатньо ефективний, то в полімер вводять шляхом кополімеризації невелику кількість ланок з ненасиченими зв'язками.

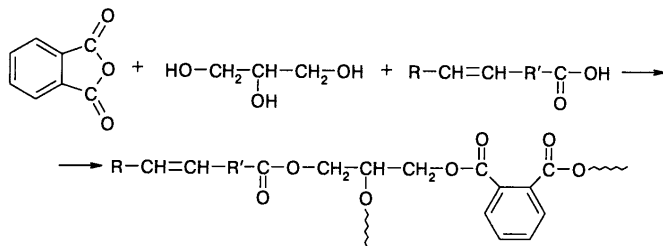
4.2.2. Висихання фарб

Для одержання різного роду покриттів (фарб), плівок і волокон використовують поліестери. Зшивки поліестерів відбуваються за рахунок ненасичених зв'язків, наприклад, в ненасиченому поліестері, який синтезують із малеїнового ангідриду і гліколю:



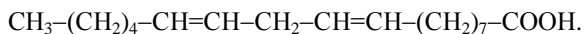
Агентами-зшивачами виступають мономери, наприклад, стирен, а зшивка здійснюється в процесі їхньої радикальної кополімеризації з ненасиченими естерами.

Алкідні смоли являються поліестерами, які мають ненасичені зв'язки лише на кінцях ланцюга. Ці ненасичені зв'язки вводяться шляхом участі в реакції поліконденсації жирних ненасичених карбонових кислот – олеїнової, лінолевої і ін. Такі кислоти одержали назву висихаючих мастил.

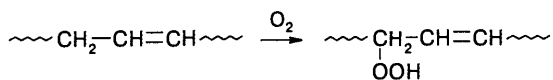


Жирні насичені карбонові кислоти (пальмітинова, лауринова і ін.), які часто використовуються як регулятори молекулярної маси поліестерів, об'єднуються в групу невисихаючих мастил. Зшивки ненасичених і алкідних поліестерів здійснюються Оксигеном повітря, а густина зшивки регулюється співвідношенням висихаючих і невисихаючих масел в полімері. В лакофарбній промисловості процес структурування лакофарбного покриття прийнято називати висиханням.

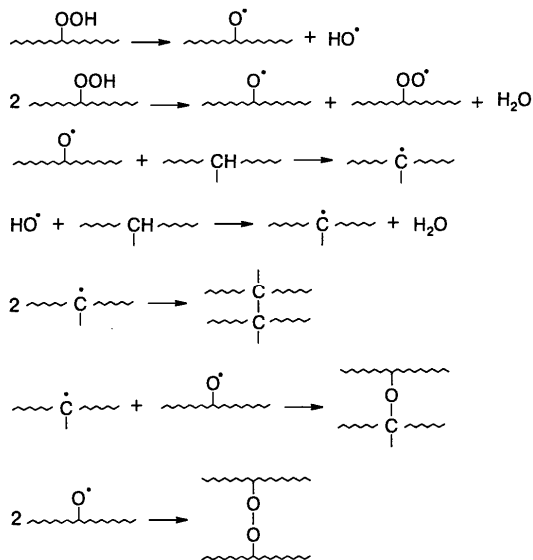
Структурування або висихання таких лакофарбних матеріалів, як масляні фарби, основу яких складають висихаючі мастила – оліфи і ненасичені алкідні смоли, мають спільний механізм. Деталі цього механізму розрізняються залежно від того, чи має ненасичена кислота ізольований подвійний зв'язок, як, наприклад, олеїнова $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_7\text{-CH=CH-(CH}_2\text{)}_7\text{-COOH}$, чи кон'юговані подвійні зв'язки, як лінолева кислота



Некон'юговані подвійні зв'язки утворюють алільні гідропероксиди в результаті реакцій з киснем повітря:

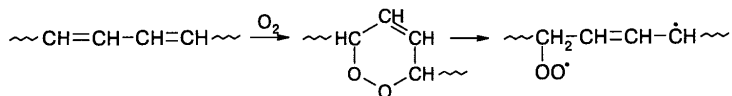


Гідропероксиди далі піддаються ряду перетворень:



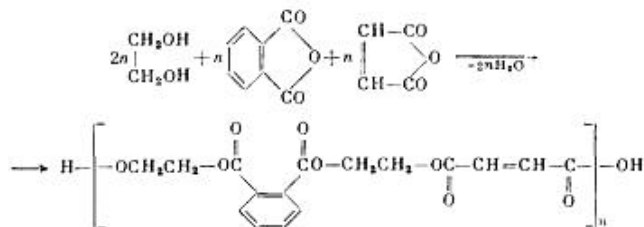
У результаті таких перетворень виникають Карбон-Карбонові і Карбон-Оксигенові зв'язки. Для прискорення процесу структуривання, тобто структуривання макромолекул, до системи додають солі жирних кислот (Плюмбуму, Феруму, Кобальту).

Кон'юговані подвійні зв'язки реагують з Оксигеном з утворенням циклічних пероксидів, розпад яких приводить до утворення макрорадикалів, які реагують з подвійними зв'язками інших макромолекул з утворенням зшивок:



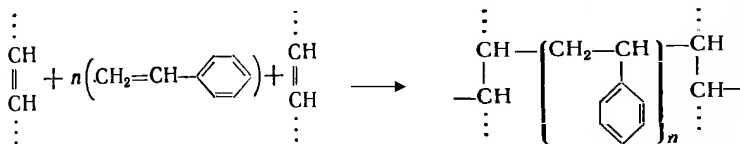
4.2.3. Структурування ненасичених поліестерів для склопластиків

В технології виробництва склопластиків широко використовують ненасичені поліестери на основі малеїнового і фталевого ангідридів і етилен- або пропіленгліколю:



Фталевий ангідрид використовують для модифікації ненасиченого поліестеру з метою підвищення теплостійкості поліестеру, а, значить, і склопластику.

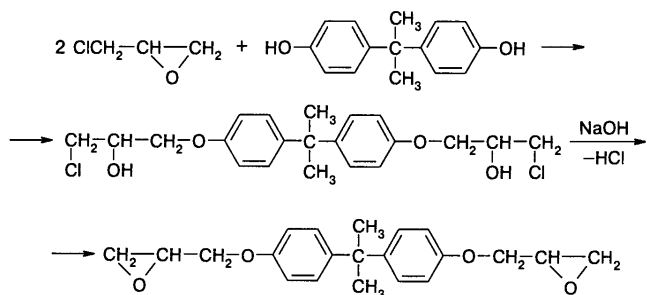
Далі одержаний поліетиленмалеїнатфталат кополімеризують зі стилреном.



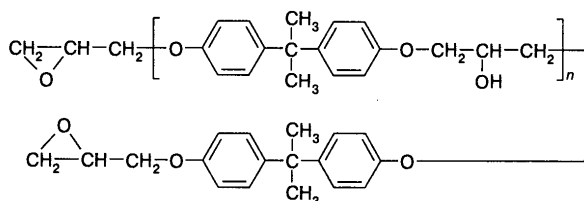
Кількість стилрену для кополімеризації розраховують виходячи з кількості подвійних зв'язків у поліестері. Ступінь полімеризації стилрену у поперечних зшивках дорівнює 1-8. Структурування при кімнатній температурі стилренового розчину поліестеру (смоли) відбувається у присутності ініціатора - гідропероксиду ізопропілбензену (кумену) і активатора - нафтената кобальту. Структурування при підвищених температурах проводиться у присутності пероксиду бензоїлу (ініціатор) і діметиланіліну (активатор).

4.2.4. Структурування епоксидних смол

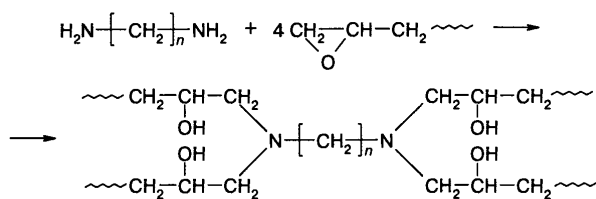
Епоксидні смоли утворюються в результаті взаємодії епіхлоргідрину з гідроксилвмісними сполуками, наприклад, з 2,2-діфенілпропаном в лужному середовищі. На першій стадії реакції утворюється діепоксид:



На заключній стадії процесу утворюється розчинна низькомолекулярна смола з молекулярною масою 450-4000.



Структурування епоксидних смол відбувається в результаті їхньої взаємодії зі сполуками, які містять дві або більше функціональних груп, здатних приєднатися до епоксидної групи (багатоосновні кислоти, їхні ангідриди і аміни). Найбільш поширений отверджувач для епоксидних смол є поліетилєнполіамін, реакція з яким може бути представлена такою схемою:



Гідроксильні групи в структурованій епоксидній смолі відповідальні за високий показник адгезії смоли до інших матеріалів, наприклад до склонаповнювачів епоксидних склопластиків. Епоксидна смола також широко використовується як клей.

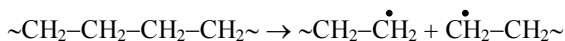
4.3. Реакції, що призводять до зменшення ступеня полімеризації

До цих реакцій відносяться реакції деструкції.

Існують три види деструкцій:

- Деструкція за законом випадку;
- Деполімеризація;
- Змішаний випадок.

Реакціями деструкції полімерів називаються реакції, які протікають з розривом або розпадом (деполімеризація) основного ланцюга, відщепленням або руйнуванням замісників (бокові групи макромолекул). Існують три види деструкції: деструкція за законом випадку, деполімеризація, змішана. Залежно від типу хімічного зв'язку (ковалентна або іонна) можливі три механізми деструкції: радикальний, іонний і іонно-радикальний. При наявності ковалентного зв'язку між атомами головного ланцюга розрив макромолекули протікає з утворенням вільних макрорадикалів:



Залежно від природи агента, який викликає деструкцію, розрізняють деструкцію хімічну та фізичну. Фізична деструкція протікає під дією теплоти, світла, випромінювання високих енергій, механічної дії і, відповідно, називається термічною, фотохімічною, радіаційною і механохімічною деструкцією. Хімічна деструкція протікає під дією хімічних реагентів: кислот, лугів, води, Оксигену та ін. Найбільш важливими видами хімічної деструкції є алкоголіз, гідроліз, ацидоліз, аміноліз, окислювальна деструкція. При старінні полімерів в реальних умовах деструкція викликається дією одночасно декількох факторів, що приводить до збільшення швидкості процесів деструкції. Переробка полімерів, а часто і експлуатація полімерів, пов'язана з дією на них високих температур, при цьому полімери знаходяться в контакт з повітрям, а тому найбільше значення мають термічна і термоокислювальна деструкція полімерів.

Процеси деструкції мають велике практичне значення, оскільки властивості полімерів залежать від довжини макромолекулярного ланцюга. Зазви-

чай, зменшення молекулярної маси полімеру приводить до погіршення його властивостей. Водночас іноді реакції деструкції використовують спеціально для одержання продуктів з більш низькою молекулярною масою. Тому важливо знати механізм процесів деструкції з метою управління процесом. Реакції деструкції мають також теоретичне значення для вивчення будови високомолекулярних сполук.

4.3.1. Термічна деструкція

Термічна деструкція протікає при високих температурах в інертній атмосфері або в вакуумі. Такий процес ще називають піролізом. Термічна деструкція залежить від хімічної будови полімеру (табл. 4.1).

Таблиця 4.1

Температури початку розпаду і енергії активації термічного розпаду деяких полімерів

Полімер	$E_{\text{акт}}$, кДж/моль	Температура початку розпаду, °С
Поліетилен	264	320
Поліметилакрилат	142	292
Поліметилметакрилат	125	220
Полістирен	229	310
Полівінілхлорид	83-158	150
Полівінілацетат	167-288	170
Поліакрилонітрил	129	298
Поліізопрен	234	270
Поліетилентерефталат	258	290
Полідиметилсилоксан	-	300
Політетрафторетилен	336	400
Поліімід	-	450

Як видно з табл. 4.1. нестійкими полімерами до термічної деструкції є полівінілхлорид і поліметилметакрилат – їхній термічний розпад починається відповідно при 150 і 220°C. Найбільш стійкими є полідіметилсилоксан, політетрафторетилен, поліімід з температурою розпаду 300, 400 і 450°C відповідно.

Гетероланцюгові високомолекулярні сполуки з групою C=O в ланцюзі, наприклад, целюлоза та її естери і етери (ацетат целюлози, етилцелюлоза, нітрат целюлози) мають невисоку термостійкість.

Для підвищення термостійкості органічних полімерів дуже важливо ретельно очищати полімери від речовин, які при нагріванні можуть ініціювати утворення вільних радикалів. Враховуючи вільнорадикальний механізм процесу термічної деструкції, до полімерів потрібно додавати акцептори вільних радикалів. Крім того, необхідно пам'ятати, що вищу термостійкість мають менш розгалужені, і особливо стереорегулярні полімери.

Найбільш термостійкими органічними високомолекулярними сполуками виступають багатоядерні ароматичні сполуки, особливо сполуки графітової структури. Але основний шлях одержання термостійких полімерів – це синтез елементоорганічних і неорганічних полімерів, які мають у головному ланцюзі атоми Al, Ti, Sn, B і ін.

4.3.2. Деструкція за радикальним механізмом

У більшості випадків термічний розпад полімерів відбувається як ланцюговий радикальний процес зі стадіями ініціювання, росту, передачі і обриву ланцюга. Ініціювання термічного розпаду відбувається за рахунок розриву хімічних зв'язків двох типів: слабких (алільних або пероксидних) і повторюваних зв'язків основного ланцюга. Відповідно до цього термічний розпад більшості полімерів відбувається у дві стадії при різних температурах і з різними енергіями активації (в табл. 4.1 наведені енергії активації другої стадії). Основна маса полімеру, як правило, розкладається на другій стадії.

Кінетичний ланцюг при термічному розпаді полімерів розвивається в результаті трьох елементарних реакцій – деполімеризації, передачі ланцюга і бета-розпаду радикалів. У результаті термічної деструкції полімер розпадається на леткі продукти, склад яких визначається співвідношенням швидкостей елементарних реакцій росту ланцюга. При розпаді поліметилметакрилату, полі-2-метилстирену, поліформальдегіду і деяких інших полімерів утворюється, практично, тільки мономер, тобто полімер деполімеризується.

Деполімеризація карболанцюгових полімерів протікає за радикальним механізмом, а для гетероланцюгових полімерів більш характерним є іонний механізм, наприклад, для поліформальдегіду. Дотримання термодинамічних критеріїв є необхідною, але не єдиною умовою деполімеризації. Для розвитку деполімеризації необхідно, щоб макрорадикали з активним центром на кінці ланцюга були достатньо стійкими, а полімер не містив би рухливих атомів Гідрогену, які зазвичай знаходяться біля третинних атомів Карбону. Дані табл. 4.2. повністю стверджують відповідність наведеним висновкам.

Таблиця 4.2

Продукти термічного розпаду деяких полімерів

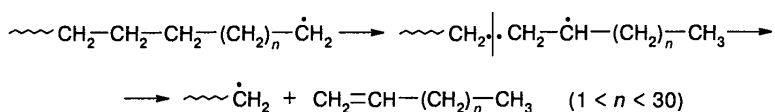
Полімер	Т, °С	Глибина розпаду	Продукти розпаду, %		
			мономер	олігомер	вуглеводні
Поліметилметакрилат	300	60% за 0,5 год.	~100	Сліди	Сліди
Полістирен	336	50% за 2 год.	39	57	Толуол-3,0 Інші- 1,0
Поліетилен	330	3,4% за 0,5 год.	0,2	96	Бутен – 1,0 Бутан – 0,8 Інші – 2,0

Для поліметилметакрилату виконується обидві умови успішної деполімеризації, а тому полімер деполімеризується майже повністю. Для полістирену і поліізобутилену виконується тільки одна з умов. В продуктах термічного розпаду цих полімерів доля мономера достатньо висока, тому реакція

деполімеризації відіграє значну роль серед інших реакцій продовження кінетичного ланцюга.

Для поліетилену і більшості інших поліолефінів не виконується жодна з умов успішної деполімеризації, а тому термічний розпад таких полімерів не приводить до одержання мономерів.

Важливу роль при термічному розпаді полімерів відіграє реакція передачі ланцюга. Наприклад, на ланки акрилових полієстерів, які мають рухомі атоми Гідрогену. Це підтверджується тим, що кополімери метилметакрилату з акрилоестерами в декілька разів знижують швидкість їхнього термічного розпаду порівняно з гомополімером – поліметилметакрилатом, в продуктах термічного розпаду цих кополімерів практично відсутній мономер. Значення реакції передачі ланцюга визначається також тим, що ця реакція приводить до переносу вільної валентності. Як видно з табл. 4.2 продуктом термічного розпаду деяких полімерів, наприклад, поліетилену, виступає олігомер. За хімічним складом такий олігомер аналогічний поліетилену, його середня молекулярна маса – 700. Також молекула олігомера має на кінці подвійний зв'язок. Утворення олігомерів при термічній деструкції поліетилену, полієстеру і інших полімерів пояснюється послідовним перебігом реакцій внутрішньомолекулярної передачі ланцюга і β -розпадом утворених серединних радикалів:



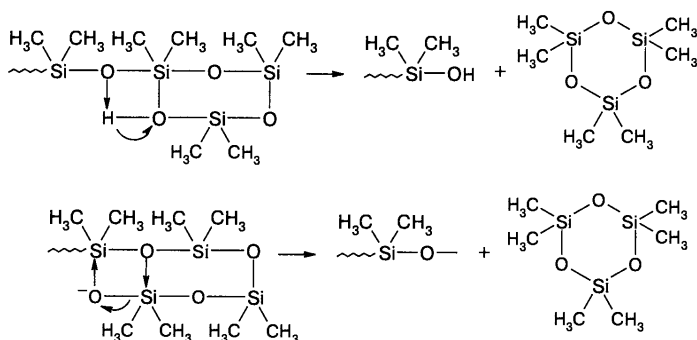
Реакція β -розпаду серединних радикалів, утворених в результаті міжмолекулярної передачі ланцюга, поряд з реакцією розриву Карбон-Карбонових зв'язків за законом випадку приводить також до швидкого зменшення молекулярної маси поліетилену і інших полімерів в процесі їхнього термічного розпаду.

4.3.3. Нерадикальні реакції деструкції

Нерадикальні реакції деструкції мають три типи важливих в практичному відношенні полімерів: полісилоксани, поліуретани і поліестери.

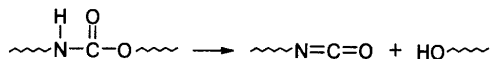
Полісилоксани. Найбільш поширений з цього класу полімерів – полідиметилсилоксан – починає розпадатися при температурах вищих 300°C. Продуктами розпаду є циклічні олігомери – від тримера до гептадекамера.

Можливий механізм їхнього утворення – виникнення циклічних проміжних структур за участі кінцевої групи. В цих структурах відбувається розрив і утворення зв'язків:



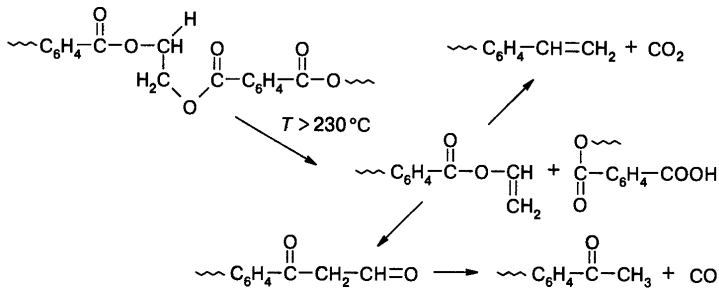
Перша схема належить до нестабілізованого полімера з кінцевою OH-групою, друга – до полімера, стабілізованого шляхом заміни кінцевої OH-групи.

Поліуретани. Термічний розпад поліуретанів відбувається у дві стадії. При $T > 220^\circ\text{C}$ зникають уретанові групи полімера без виділення будь-яких легких продуктів. Це відбувається в результаті деполімеризації:



На відміну від ланцюгової деполімеризації розрив уретанових груп поліуретанів відбувається за законом випадку. На другій стадії розпаду виділяються легкі CO, CO₂, HCN, дііміді і ін.

Поліестери. Первинною реакцією є розпад естерної групи, що приводить до розриву основного ланцюга. Реакція передуює утворення циклічного комплексу:



Основні леткі продукти розпаду утворюються в результаті подальших перетворень кінцевої вінілбензоатної групи: терефталева кислота, ацетальдегід, Карбон (IV) оксид. В меншій кількості утворюються бензойна і ацетилбензойна кислоти, ангідриди, кетони, етилен, метанол.

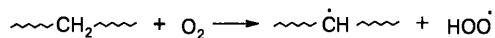
Полівінілхлорид. Механізм деструкції полівінілхлориду до цього часу точно не встановлений. Існує дві точки зору – механізм молекулярний і механізм радикальний.

Полівінілхлорид – один з найменш термічно стійких полімерів. Його розпад починається від 150°C. Продуктом термічного розпаду полівінілхлориду є хлороводень, а також на глибоких стадіях – сліди бензину.

Значний каталітичний вплив на термічну деструкцію полівінілхлориду має Гідроген хлорид, тому цей продукт термічного розпаду необхідно видаляти із системи або зв'язувати. Інакше кінетичні криві набудуть автокаталітичного характеру.

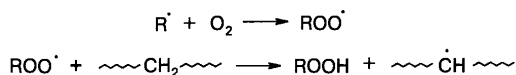
4.3.4. Термоокислювальна деструкція

Механізм термоокислювальної деструкції полімерів – радикальний. Ініціювання окиснення полімеру теоретично можливо в результаті окиснення зв'язків С–Н Оксигеном повітря, але ця реакція перебігає дуже повільно:

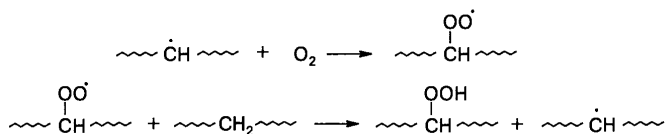


В реальних полімерах ініціаторами виступають домішки – залишки ініціаторів, сполуки металів перемінної валентності, легко окислювальні речо-

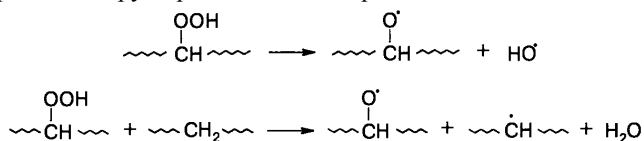
вини і ін. Домішки генерують радикали, які ініціюють термоокислювальну деструкцію полімерів:



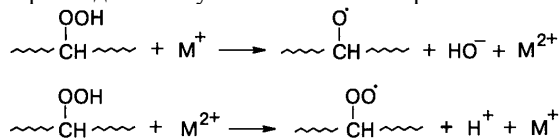
Ріст ланцюга здійснюється за аналогічною схемою (поглинається молекула Оксигену і утворюється гідропероксидна група):



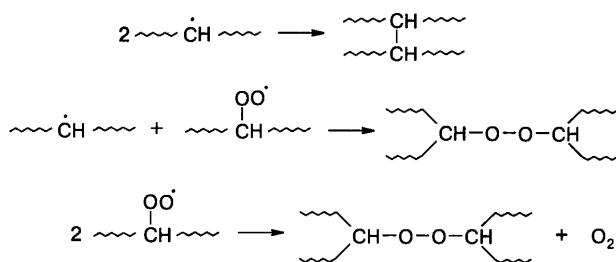
Гідропероксидна група розпадається на радикали під дією тепла і світла:



Розпад гідропероксидів активується металами перемінної валентності:



Обрив ланцюга деструкції полімерів:



Швидкість термоокислювальної деструкції залежно від природи полімеру можна представити такими рядами:

поліізобутилен > полібутадієн > полістирен > поліпропілен > поліетилен;

для полімерів з гетероатомами:

полівінілхлорид > поліметилакрилат > поліметилметакрилат > поліакрилонітрил > політетрафторетилен.

Полімери з подвійними зв'язками руйнуються на порядок швидше, ніж насичені полімери.

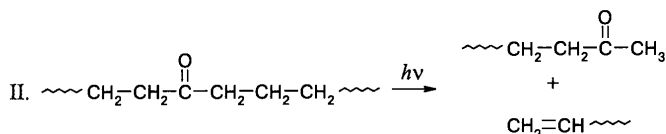
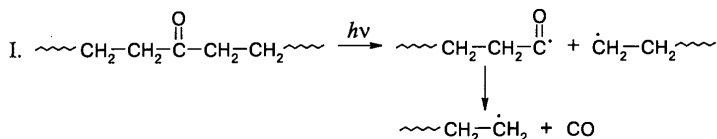
Термоокислювальна деструкція для полімерів найбільш згубна. Вона викликає зміну властивостей полімерів внаслідок зменшення молекулярної маси через розриви основного ланцюга; реакції структурування макромолекул також відіграють значну роль у зміні властивостей полімеру.

4.3.5. Фотодеструкція. Фотоокиснення

Фотохімічні перетворення полімерів відбуваються під дією ультрафіолетового ($180 < \lambda < 400$ нм) і видимого світла ($400 < \lambda < 800$ нм), якщо полімер має хімічні зв'язки і групи, здатні поглинати світло в цих областях спектра (так звані хромофорні групи). При поглинанні фотона хромофорні групи переходять у збуджений стан. Якщо енергія збудженого стану перевищить енергію дисоціації хімічного зв'язку, зв'язок дисоціює з утворенням радикалів, які викликають вторинні, так звані, темнові, фотохімічні реакції розпаду, деполімеризації, ізомеризації, передачі ланцюга і ін. Треба мати на увазі, що збуджені хромофорні групи можуть дезактивуватися, а тому квантовий вихід (відношення числа квантів, які викликають реакцію, до загальної кількості поглинутих квантів) зазвичай дуже малий.

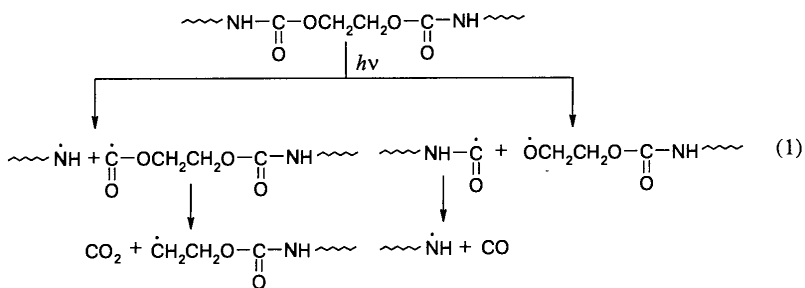
Сонячне світло вміщує ділянку ультрафіолетового світла з $\lambda \geq 270$ нм; інтенсивній фотодеструкції підлягають тільки полімери, які мають в макромолекулах хромофорні групи, що поглинають світло в близькій області – карбонільні ($\lambda = 279; 285$ нм), ароматичні ($\lambda \geq 193; 260$ нм). Але насправді фотостарінню під дією природного освітлення підлягають практично всі полімери, що зумовлено вмістом хромофорних груп у складі випадкових домішок (пластифікаторів, стабілізаторів) і в продуктах окиснення полімера. Такі неконтрольовані хромофорні групи можуть ініціювати старіння полімера.

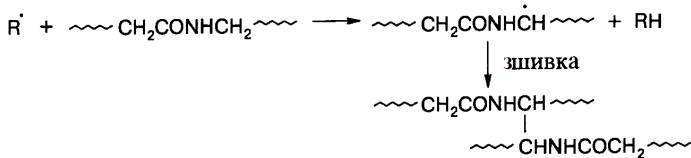
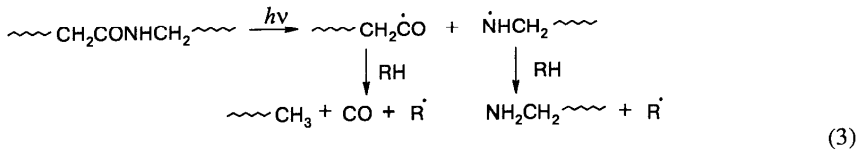
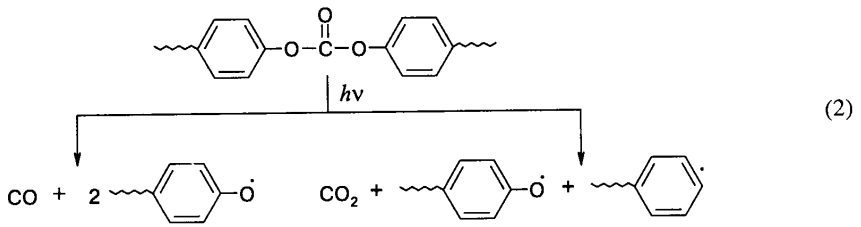
Первинні процеси фотодеструкції залежать від природи хромофорної групи. Карбонільні групи під дією світла з $\lambda = 270\text{-}330$ нм легко переходять у збуджений синглетний (антипаралельна орієнтація спінів π -зв'язків) і триплетний (паралельна орієнтація спінів) стан. Далі відбуваються процеси за механізмом Норріша першого і другого типів. Нижче приведена схема реакцій I і II типу кополімеру етилену з Карбон (II) оксидом:



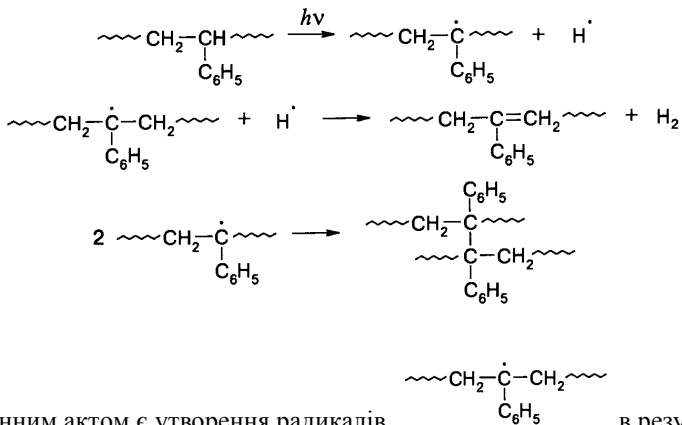
Реакція Норріша II типу має радикальний механізм, а реакція Норріша I типу – скритнорадикальний. Обидві реакції ведуть до розриву ланцюга. Вільні радикали, утворені в реакції I типу, можуть далі викликати перетворення в полімері.

Реакція Норріша I типу відіграє важливу роль у фотолізі поліуретанів (1), полікарбонатів (2), поліамідів (3):





Приклад полімера, який містить хромофорні групи, - полістирен. Процес фотолізу супроводжується виділенням невеликої кількості Гідрогену. Результатом фотолізу також є пожовтіння полімеру і втрата розчинності. Нижче наведена схема фотолізу полістирену:

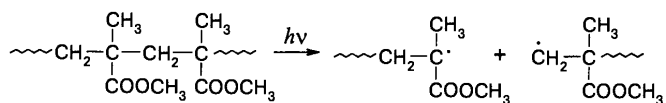


Первинним актом є утворення радикалів $\text{---} \text{CH}_2\text{---} \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\dot{\text{C}}} \text{---}$ в результаті відриву атомарного Гідрогену від збудженої мономерної ланки, яка поглинула квант світла. Молекулярний Гідроген утворюється в результаті рекомбінації атомів Гідрогену або в результаті відриву атома Гідрогену від сусіднього

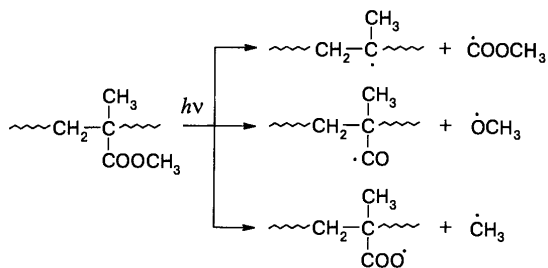
атома Карбону, що приводить до утворення подвійного зв'язку. Послідовне розповсюдження цієї реакції впродовж ланцюга приводить до виникнення «острівків» кон'югованих зв'язків, які забарвлюють полімер. З'єднання «серединних» радикалів приводить до утворення зшивок і втрати полімером розчинності.

Фотоліз поліметилметакрилату протікає з помітною швидкістю при опромінуванні полімера ультрафіолетовим світлом з $\lambda \leq 250$ нм. Поглинання полімером квантів світла визиває одночасне протікання реакцій трьох типів:

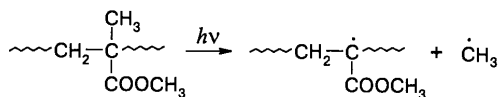
Розрив основного ланцюга за законом випадку:



Розпад естерних груп:



Відщеплення метильних замісників:

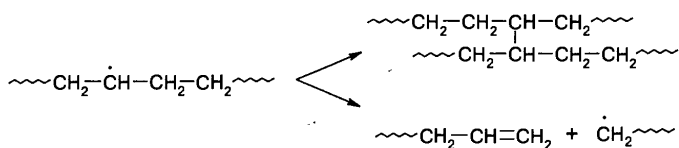


Із темнових реакцій, визваних утвореними при фотолізі радикалами, найбільше значення має деполімеризація. При кімнатній температурі довжина ланцюга деполімеризації незначна і складає 5-6 мономерних ланок, при 260°C – складає 220 мономерних ланок.

При фотолізі полімерів метакрилових і акрилових естерів найбільш загальною реакцією є відрив естерогруп і утворення «серединних» радикалів $\sim\text{CH}_2-\overset{\cdot}{\underset{\text{H}(\text{CH}_3)}{\text{C}}}\sim$. Але у випадку поліметилметакрилату ці радикали приводять до розриву ланцюга шляхом β -розпаду, а в випадку поліметилакрилату вони ре-

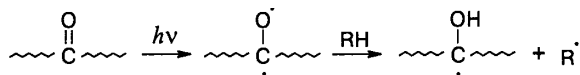
комбінують і приводять до структурування полімеру. В обох випадках серед летких продуктів превалюють формальдегід, метанол, метан, Карбон (II) та (IV) оксиди.

Фотодеструкція поліетилену і поліпропілену визивається хромофорними групами, які знаходяться у складі домішок, цільових добавок, в продуктах окиснення полімеру, а також дефектами макромолекулярної структури. При поглинанні ними квантів світла утворюються «первинні» радикали, які відривають атоми Гідрогену від макромолекул. Утворені «серединні» макрорадикали відповідають за структурування і розрив макромолекул:

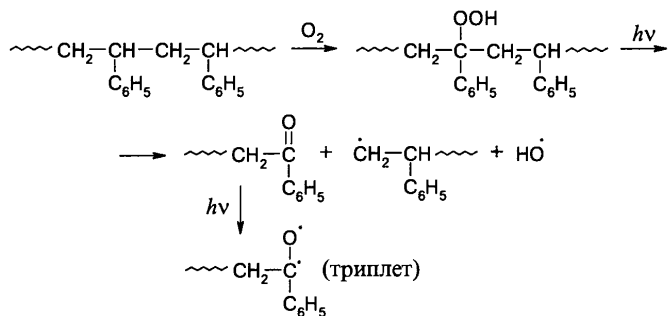


Фотоокиснення. Поліетиленова плівка, яку широко використовують у парниках, не служить більше сезону, що пояснюється фотодеструкцією полімеру. Роль світла в цьому процесі полягає в ініціюванні процесу окиснення макромолекул поліетилену.

Радикали для ініціювання процесу окиснення виникають у результаті поглинання світла хромофорними групами, які можуть знаходитися у складі полімера, цільових додатків, наприклад, в пластифікаторах, а також у складі домішок. Зазвичай, різні оксигенвмісні групи утворюються в полімерах при їхній переробці, при топленні. В поліетилені були виявлені карбонільні групи. Поглинання кванту світла карбонільною групою може привести до виникнення радикалів за реакцією Норріша I типу, а також за реакцією:



При окисненні полімерів накопичуються гідропероксидні групи. Світло спричиняє розпад цих груп і, цим самим, ініціює автокатолітичний ланцюговий процес окиснення полімерів. В якості характерного прикладу може бути схема фотоокиснення полістирену:



З метою запобігання фото- і фотоокислювальної деструкції використовують фотостабілізатори, які відбивають або поглинають ультрафіолетове випромінювання; до них належать: сажа, оксиди металів, саліцилати, *o*-оксibenзофенони, оксibenзотриазоли та ін.

4.3.6. Механічна деструкція

Механічна деструкція – це реакція розриву ланцюга під впливом різних механічних дій, яким підлягає полімер при його технологічній переробці (механічне подрібнення, вальцювання, змішування, пресування, продавлення в'язких розчинів чи розтопів полімерів через капілярні отвори та ін.) і при експлуатації виробів. Наприклад, при інтенсивному механічному подрібненні целюлози, крохмалю, полістирену, поліізобутилену і інших полімерів має місце зниження їхньої молекулярної маси.

Механічна деструкція полімерів зумовлена локалізацією механічної енергії на окремих ділянках ланцюга і виникненням внутрішніх напружень суміжних з енергією хімічного зв'язку, в результаті чого зв'язок розривається. Утворені при цьому макрорадикали мають високу реакційну здатність і можуть вступати в різні хімічні реакції, характерні для макрорадикалів. Тому кінцевими продуктами механічної деструкції можуть бути речовини більш низької молекулярної маси, лінійні, розгалужені і просторові полімери.

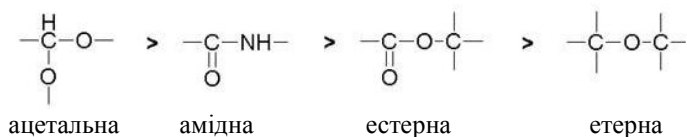
Таким чином, при механічній дії на полімери відбуваються хімічні перетворення полімерів, механічна енергія переходить у хімічну.

Механо-хімічні перетворення мають велике значення при переробці полімерів і експлуатації виробів із них. З механічно-хімічними перетвореннями пов'язані явища «стомленості» полімерних матеріалів, одержання привитих і блок-кополімерів.

4.3.7. Деструкція під дією хімічних агентів

Гідроліз – це деструкція, яка протікає під дією води і водних розчинів кислот, лугів і солей та супроводжується приєднанням молекул води на місце розриву зв'язку.

Із гетероланцюгових полімерів найбільш чутливі до гідролізу сполуки, які містять ацетальні, амідні і естерні зв'язки. За ступенем схильності до гідролізу ці зв'язки розташовуються в ряд:



Отож, в найбільшій мірі до гідролізу схильні целюлоза і її похідні (ацетальна зв'язка) і білки (амідна зв'язка).

Крім природи гетерозв'язку полімері велике значення має гідролізуючий агент. Найбільш сильними гідролізуючими агентами виступають сульфатна, хлоридна, фтороводнева кислоти, які омиляють целюлозу до глюкози.

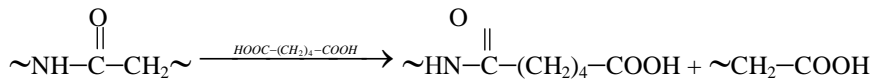
Друге місце після ацетального зв'язку за чутливістю займає амідний зв'язок. При нагріванні поліамідів у концентрованих розчинах сульфатної, хлоридної і форміатної кислот протікає гідроліз амідного зв'язку з вивільненням аміно- і карбоксильної груп:



Елементоорганічні і неорганічні полімери також підлягають гідролізу. Відносно до дії концентрованої хлоридної кислоти найбільш стійким висту-

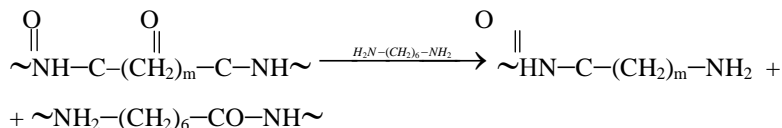
пає зв'язок $-Ti-O-Ti-$, потім $-Al-O-Al-$ і найменш стійкий зв'язок $-Sn-O-Sn-$.

Ацидоліз – це деструкція під дією карбонових кислот. В результаті ацидолізу утворюються більш низькомолекулярні продукти. Наприклад:



Ступінь деструкції прямо пропорційний кількості взятої для реакції дікарбонової кислоти. В першу чергу піддаються ацидолізу найдовші ланцюги полімеру. В результаті ацидолізу одержують продукти, близькі за молекулярною масою.

Аміноліз – деструкція під дією амінів. Прикладом може служити взаємодія поліамідів з гексаметилендіаміном:



В цій реакції також ступінь деструкції прямо пропорційна кількості взятого діаміну.

Питання для самоконтролю

1. Назвати три види реакцій хімічних перетворень полімерів. З якою метою використовують реакції хімічних перетворень полімерів?
2. Назвати, які полімери мають найбільше практичне значення у полімерналогічних перетвореннях.
3. Написати реакцію алкоголізу полівінілацетату. Чому полівініловий спирт не одержують шляхом полімеризації мономера?
4. Написати реакції поліацетилювання і полікеталювання полівінілового спирту.
5. Чому при виробництві скла «Триплекс» використовують тільки полівінілбутираль? Переваги скла «Триплекс», галузі використання.

6. Які продукти одержують при поліетерифікації полівінілового спирту, при поліпереетерифікації полівінілацетату?
7. Назвати два способи одержання волокон полівінілового спирту. Галузі використання волокон.
8. Волокно «вінол». Основні реакції при термообробці волокна полівінілового спирту.
9. Назвати три основних класи цінних полімерних матеріалів, які одержують шляхом полімераналогічних перетворень целюлози.
10. Написати реакцію целюлози з оцтовим ангідридом в присутності каталізаторів. Яких саме? Охарактеризувати стадії процесу.
11. Написати реакцію одержання нітратів целюлози. Від чого залежить ступінь заміщення гідроксильних груп на нітрогрупи? При яких температурах відбувається реакція?
12. Написати реакцію одержання етерів целюлози (метилцелюлози). З якою метою проводять активування целюлози? Як змінюється вихід реакції при підвищенні тиску і зниженні температури?
13. Який продукт одержують при взаємодії лужної целюлози з монохлоротною кислотою або її натрієвою сіллю? Галузі використання карбоксіметилцелюлози.
14. Суть структурної модифікації целюлози. Два методи одержання гідратцелюлози.
15. Метод одержання віскозного і мідноамоніачного волокна. Чому ці волокна називають штучними?
16. Написати реакції одержання гідратцелюлози (дві стадії).
17. У чому полягає практичне значення реакцій структурування макромолекул у полімерах?
18. Які два механізми вулканізації каучуку відомі на сьогодні ?
19. При якому вмісті Сульфуру каучук перетворюється в ебоніт? Властивості ебоніту.
20. Написати реакції ініціювання вулканізації каучуку Сульфуром.

21. Написати реакції структурування макромолекул каучука за допомогою Сульфура.
22. У тому випадку, коли макромолекули не вміщують ненасичених груп, їхнє структурування здійснюється за допомогою пероксидів. Написати цю реакцію структурування.
23. Написати реакцію утворення діепоксиду.
24. Написати формулу епоксидної групи.
25. Написати реакцію структурування епоксидної смоли за допомогою поліетиленполіаміна.
26. Під дією яких факторів відбувається фізична деструкція полімерів?
27. Під дією яких реагентів відбувається хімічна деструкція полімерів?
28. При яких температурах відбувається термічний розпад нестійких полімерів – полівінілхлориду і поліметилметакрилату?
29. Назвати найбільш термостійкі полімери і при яких температурах вони розпадаються.
30. Як розвивається кінетичний ланцюг при термічному розпаді полімерів? (Назвати три елементарні реакції).
31. Назвати продукт термічного розпаду таких полімерів, як поліметилметакрилат і поліформальдегід.
32. Механізм деполімеризації карболанцюгових полімерів.
33. Механізм термічного розпаду гетеро ланцюгових полімерів.
34. Які три умови необхідні для успішного розвитку деполімеризації? Пояснити на прикладах поліметилметакрилату, полістирену, поліізобутилену, поліетилену.
35. Чим пояснюється утворення олігомерів при термічному розпаді поліетилену, полістирену? Написати реакцію β -розпаду поліетилену.
36. Написати реакцію циклізації поліакрилонітрилу. Практична цінність поліакрилонітрилу.
37. Назвати три типи полімерів, які мають нерадикальні реакції деструкції.

38. Назвати дві стадії термічного розпаду поліуретанів. Які продукти деструкції виділяються на кожній стадії?
39. Механізм термічної деструкції полівінілхлориду. Назвати продукти розпаду полівінілхлориду. Чому хлороводень потрібно видаляти із сфери реакції або зв'язувати?
40. Написати реакції термічної деструкції поліестерів. Які продукти деструкції одержують?
41. Яку термостійкість мають гетероланцюгові полімери з групою C=O в ланцюзі? Яким чином можна підвищити термостійкість полімерів?
42. Назвати найбільш термостійкі полімери. В якому напрямку розвиваються наукові розробки термостійких полімерів?
43. Механізм термоокислювальної деструкції. Роль кисню повітря. Роль домішок в полімері.
44. Написати реакцію розпаду пероксидів за участю металів перемінної валентності.
45. Назвати ряди полімерів залежно від швидкості їхньої термоокислювальної деструкції.
46. Які дві основні реакції відбуваються при термоокислювальній деструкції полімерів, котрі впливають на властивості полімерів?
47. За яких умов відбуваються фотохімічні перетворення полімерів (фотодеструкція)? Що відбувається при поглинанні фотона хромоформними групами?
48. Чому під дією природного освітлення піддаються старінню практично всі полімери? Яку ділянку ультрафіолетового світла має сонячне світло? Роль домішок.
49. Написати реакції фотодеструкції Норріша I і II типу кополімеру етилена з Карбон (II) оксидом.
50. Написати реакцію Норріша I типу для фотолізу поліуретану.
51. Написати реакцію Норріша I типу для фотолізу полікарбонату.
52. Написати реакцію фотолізу поліаміда, вказати реакцію структурування.

53. Написати реакцію фотолізу полістирену. Пояснити втрату розчинності полімером, а також пожовтіння полімеру в результаті фото деструкції.
54. Фотоліз поліметилметакрилату. Написати реакції трьох типів, які мають місце при цьому. Особливості деполімеризації – найбільш поширеної темної реакції.
55. Які продукти розпаду виділяються при фотолізі метакрилових і акрилових поліестерів?
56. Механізм фотодеструкції поліетилену і поліпропілену. Роль «серединних» макрорадикалів. Реакції струтування і розриву.
57. Чому у парниках поліетиленові плівки не служать більше сезону? Роль світла у процесі старіння.
58. Реакція фотоокиснення полістирену. Фотостабілізатори, їх роль, приклади фотостабілізаторів. Радикали, які утворюються при поглинанні кванту світла карбонільною групою.
59. Механічна деструкція, її обумовленість і значення.
60. Деструкція гідролізу. Полімери – найбільш чутливі до гідролізу. Найбільш сильні гідролізуючі агенти. Реакція гідролізу амідного зв'язку. Найбільш стійкі зв'язки до дії концентрованої хлоридної кислоти.
61. Деструкція під дією хімічних агентів: окиснення, гідроліз, ацидоліз, аміноліз.
62. Ацидоліз поліаміду під дією адипінової кислоти.
63. Аміноліз поліаміду під дією гексаметилендіаміну.

РОЗДІЛ 5. РОЗЧИНИ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК

Довгий час розчини високомолекулярних сполук відносили до ліофільних колоїдів, аж доки Г. Штаудінгер в 30-х роках минулого століття не довів, що високомолекулярні сполуки в розчинах дисперговані до макромолекул, а не до міцел-агрегатів.

Розчини високомолекулярних сполук відрізняються від колоїдів і низькомолекулярних речовин такими показниками:

- висока в'язкість розчинів високомолекулярних сполук;
- наявність стадії набрякання перед стадією розчинення високомолекулярної сполуки;
- інтенсивністю світлорозсіювання розчинів високомолекулярних сполук і колоїдів (на декілька порядків вища) порівняно з розчинами низькомолекулярних речовин.

На відміну від розчинів низькомолекулярних сполук для розчинів високомолекулярних сполук і колоїдних розчинів спільним є таке:

- значно зменшені величини швидкості дифузії;
- зменшений осмотичний тиск;
- зменшені зміни температури замерзання і кипіння.

Концентрацію розчинів високомолекулярних сполук виражають у масових, об'ємних частках або у відсотках розчиненої речовини, а також числом грамів полімера в 100 мл розчину.

Розчини високомолекулярних сполук мають велике значення у житті людини. Синтетичні волокна і плівки утворюються із розчинів високомолекулярних сполук. Лаки і клеї – це розчини полімерів. У виробництві виробів із полімерних матеріалів має широке розповсюдження процес пластифікації, який ґрунтується на набряканні полімера у пластифікаторі. У всіх перелічених випадках важливо, щоб високомолекулярні сполуки добре набрякали і розчинялися у низькомолекулярних рідинах. Як бачимо, процеси взаємодії полімера з низькомолекулярними рідинами, які призводять до набрякання і

розчинення полімерів, мають велике практичне значення як при переробці, так і при експлуатації полімерних виробів.

Часто вироби з полімерних матеріалів в процесі експлуатації мають контакт з рідинами (мастилом, бензином, водою тощо) і в цьому разі навпаки важлива відсутність взаємодії матеріалу виробу з рідким середовищем, а тому важливо знати теорію розчинів високомолекулярних сполук, тобто закономірності взаємодії високомолекулярних сполук з низькомолекулярними речовинами.

5.1. Ознаки істинного розчину

Високомолекулярні сполуки можуть давати істинні розчини. Розчинення – це окремий випадок розподілу одного компонента в іншому. Багатокомпонентні системи, в яких компоненти знаходяться в роздрібненому стані, називають дисперсними системами.

Сутність роздрібнення компонентів називають ступенем їхньої дисперсії. Залежно від ступеня дисперсії системи розподіляють на суспензії, колоїди і істинні розчини.

Істинними розчинами називають дисперсні системи, в яких всі компоненти дисперговані до молекул, атомів або іонів; високомолекулярні розчини характеризуються такими ознаками:

- термодинамічна спорідненість між компонентами;
- самочинність утворення;
- сталість (постійність) концентрації за часом;
- однофазність або гомогенність;
- термодинамічна стійкість.

Істинні розчини можуть утворюватися тоді, коли між компонентами є термодинамічна спорідненість, тобто компоненти можуть взаємодіяти один з одним. У цьому разі компоненти самочинно, без витрати роботи зовні, диспергують до молекул, атомів або іонів. Таке самочинне диспергування називається розчиненням, або взаємним змішуванням компонентів.

Якщо не змінюються зовнішні умови (тиск, температура) то концентрація істинного розчину не змінюється, тобто залишається сталою за часом.

Істинні розчини – однофазні, у середині розчину відсутні межові поверхні розділу, тобто система гомогенна. Найбільш важливою ознакою істинних розчинів є їхня термодинамічна стійкість або рівновага. Термодинамічно стійкими є системи, утворення яких супроводжується зменшенням вільної енергії при постійних об'ємі і температурі або зменшення ізобарно-ізотермічного потенціалу G (при постійних тиску і температурі).

Система, в якій ізобарно-ізотермічний потенціал не змінюється, називається рівноважною, при цьому істинний стан рівноваги не залежить від шляху процесу, що свідчить про його зворотність. Зворотність процесу – це основна ознака істинності розчину; доказом цього є підпорядкування системи закону гетерогенної рівноваги – правилу фаз Гіббса.

5.2. Фактори, які визначають здатність полімерів до розчинення і набрякання

Здатність полімерів утворювати гомогенні, термодинамічного стійкі системи визначаються такими факторами:

- природою полімера і розчинника;
- гнучкістю ланцюга полімера;
- молекулярною масою полімера;
- хімічним складом полімера;
- кристалічною структурою полімера;
- температурою;
- мостиковими хімічними зв'язками між ланцюгами.

5.2.1. Природа полімеру і розчинника

Якщо полярність ланок ланцюга полімеру і молекули розчинника близькі, то енергія взаємодії між однорідними і різнорідними молекулами приблизно однакова – відбувається набрякання (обмежене або необмежене). Якщо

ланки ланцюга і молекули розчинника мають різну полярність (дуже відрізняються за полярністю), то набрякання і розчинення полімеру не відбувається.

Поліізопрен, полібутадієн (неполярні полімери) необмежено змішуються з бензином (насичений вуглеводень) і зовсім не взаємодіють з сильнополярними рідинами (вода, спирт).

Полярні полімери (целюлоза, полівініловий спирт) зовсім не взаємодіють з насиченими вуглеводнями і добре набрякають у воді, але частіше сильнополярні полімери внаслідок незмінної послідовності їх ланцюгів тільки обмежено набрякають у полярних рідинах. Полімери, до складу яких входять групи середньої полярності, наприклад, полістирол, не розчиняється і не набрякає ні у воді, ні у насичених вуглеводнях і необмежено змішується з ароматичними вуглеводнями (толуолом, бензолом, ксилолом, етилбензолом), метилетилкетонам, деякими естерами.

5.2.2. Гнучкість ланцюга полімеру

Розчинність полімеру тісно пов'язана з гнучкістю ланцюга полімеру. Механізм розчинення полягає у відриві ланцюгів полімеру один від одного і дифузії їх до розчинника, гнучкий ланцюг може переміщуватися окремими частинами, тому відпадає необхідність відокремлювати ланцюги один від одного по всій довжині ланцюгів і в такий спосіб заощаджується енергія; якщо ланцюг гнучкий, окремі частини ланцюга можуть розсуватися без великих енергетичних витрат.

Набрякання полімерів з гнучкими ланцюгами полегшуються тепловим рухом ланок. Гнучкий ланцюг, якщо він відокремлений від сусіднього, легко дифузує у розчинник, оскільки його дифузія виконується послідовним переміщенням ланок. Тому полімери з гнучкими ланцюгами, зазвичай, необмежено набрякають, тобто розчиняються.

Велику гнучкість мають ланцюги неполярних полімерів, завдяки чому вони необмежено розчиняються у будь-якій неполярній рідині.

Жорсткі ланцюги не можуть переміщатися частинами, тому для розмежування один від одного необхідно витратити велику кількість енергії, якої при звичайних температурах недостатньо для повного розмежування ланцюгів. Аморфні лінійні полімери, жорсткість ланцюгів у яких пояснюється присутність полярних груп, добре набрякають у дуже полярних рідинах, але не розчиняються у них при кімнатній температурі.

5.2.3. Молекулярна маса полімеру

Зі збільшенням молекулярної маси полімеру в одному полімергомологічному ряду здатність до розчинення в одному і тому ж розчиннику зменшується, оскільки чим більша молекулярна маса полімеру (більша довжина ланцюга), тим більша енергія взаємодії між ланцюгами. Різниця в здатності полімергомологів до розчинення використовується в методі розділення полімерів на фракції.

5.2.4. Хімічний склад полімерів

Полімери мають різну розчинність у зв'язку з тим, що їхні ланцюги мають різні функціональні групи: $-\text{OCOCH}_3$ і $-\text{OH}$ або $-\text{OH}$ і $-\text{ONO}_2$. Наприклад, триацетат целюлози розчиняється в метиленхлориді, льодяній оцтовій кислоті і мурашиній кислоті, але не розчиняється і не набрякає у вуглеводнях, обмежено змішується з кетонами і етерами. Ацетат целюлози, який вміщує 54-57% ацетильних груп, необмежено змішується з ацетоном і іншими кетонами.

Нітрат целюлози, який містить 10-12% Нітрогену необмежено змішується з ацетоном, а тринітрат целюлози в ацетоні обмежено набрякає.

5.2.5. Кристалічна структура полімеру

Кристалічні полімери гірше розчиняються, ніж аморфні. Це пояснюється наявністю в полімері дуже витягнутих орієнтованих ланцюгів і сильною взаємодією між макромолекулами, що потребує значних витрат енергії. Тому

при кімнатній температурі кристалічні полімери не розчиняються навіть у рідинах близьких за полярністю. Наприклад, при кімнатній температурі поліетилен обмежено набрякає в *n*-гексані, а розчиняється в ньому тільки при нагріванні. Політетрафторетилен не розчиняється в жодному з відомих розчинників при будь-яких температурах.

5.2.6. Температура

Для більшості полімерів їхня розчинність збільшується з підвищенням температури, однак відомі системи з нижньою критичною температурою змішування.

5.2.7. Мостикові хімічні зв'язки

Наявність навіть незначних мостикових хімічних зв'язків між ланцюгами полімеру перешкоджає відділенню окремих ланцюгів один від одного і перетворенню їх у розчин. Наприклад, на 2 моль каучуку достатньо всього 1 моль Сульфору (один мостик між кожними двома ланцюгами полімеру), щоб полімер втратив можливість розчинитися у будь-якому розчиннику при будь-якій температурі. Полімери просторової будови не розчиняються при нагріванні. Якщо кількість поперечних хімічних зв'язків (містків) у полімері порівняно невелика, то молекули низькомолекулярного розчинника можуть проникнути у фазу полімеру, що супроводжується розсуванням цих відрізків ланцюгів, отже тривимірний полімер може обмежено набрякати. При наявності густої просторової сітки полімер повністю втрачає здатність набрякати. Наприклад, резольні феноло-формальдегідні полімери лінійної будови добре розчиняються в ацетоні і спирті; резол тільки обмежено набрякає в цих розчинниках, а резит зовсім позбувся здатності набрякати.

Здатність структурованих полімерів набрякати кількісно можна оцінити ступенем набрякати. Ступінь набрякання – це відношення кількості рідини, яку поглинув полімер, до одиниці маси або об'єму полімеру.

Питання для самоконтролю

1. У чому полягає заслуга Штаудінгера при вивченні розчинів полімерів?
2. Чим відрізняються розчини високомолекулярних сполук від колоїдів і низькомолекулярних сполук?
3. Що є спільного у колоїдів і низькомолекулярних сполук з високомолекулярними сполуками?
4. У чому виражають концентрацію розчинів високомолекулярних сполук?
5. У чому полягає цінність розчинів полімерів? Які практично цінні матеріали одержують з розчинів полімерів?
6. Яке значення має процес набрякання полімерів.
7. Що таке дисперсна система? Ступінь дисперсності.
8. Що таке істинний розчин? Ознаки високомолекулярних розчинів.
9. Чим визначається термодинамічна стійкість системи? Рівновага? Закон гетерогенної рівноваги (правило фаз Гіббса).
10. Назвати фактори, які визначають здатність полімерів до розчинення і набрякання.
11. Чи відбуватиметься набрякання і розчинення ланцюга, якщо ланки ланцюга і молекули розчинника будуть мати різну полярність?
12. Чому поліізопрен і полібутадієн необмежено змішуються з бензином і зовсім не взаємодіють з водою, спиртом?
13. Чому целюлоза і полівініловий спирт набрякають у воді?
14. В чому полягає механізм розчинення полімерів? Чому полімери з гнучкими ланцюгами необмежено набрякають?
15. Чому полімери з гнучкими і жорсткими ланцюгами потребують різну кількість енергії для їхнього набрякання і розчинення?
16. Чим пояснюється різниця в здатності полімергомологів до набрякання і розчинення в одному і тому ж розчиннику? Яке значення має молекулярна маса?

17. Який вплив на розчинність мають різні функціональні групи ланцюгів полімерів, наприклад, $-\text{COCH}_3$ і $-\text{OH}$ або $-\text{OH}$ і $-\text{ONO}_2$? В чому розчиняються триацетат і ацетат целюлози, нітрат і тринітрат целюлози?
18. Які полімери мають кращу розчинність: аморфні чи кристалічні? Чому?
19. В яких розчинниках розчиняється поліетилен, політетрафторетилен?
20. Як змінюється розчинність полімерів при підвищенні температури?
21. Чому мостикові хімічні зв'язки між ланцюгами макромолекул впливають на розчинність полімеру?
22. Чому при наявності густої просторової сітки полімер втрачає здатність набрякати? Чому резол обмежено набрякає, а резит зовсім позбувся здатності набрякати в ацетоні, спирті?
23. Яким показником можна оцінити здатність зшитих полімерів набрякати? Що таке ступінь набрякання?

РОЗДІЛ 6. СТРУКТУРА І ОСНОВНІ ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ ТІЛ

6.1. Фізика макромолекул

6.1.1. Ідеальний клубок

На основі аналізу моделі ідеального ланцюга можливо теоретично передбачити властивості ланцюгових макромолекул і полімерів в цілому, форми і розміри макромолекул. Фізичною моделлю ідеального ланцюга є вільно з'єднаний ланцюг або ланцюг з «намистинок».

Побудувати такий ланцюг, тобто зафіксувати одну з можливих конфомацій, можна шляхом послідовного нарощування кількості випадково орієнтованих зв'язаних відрізків. Зі збільшенням кількості ланок у ланцюзі кількість можливих конфомацій зростає (експоненціально).

На рис. 6.1 приведено три типи конфомацій вільно сполучених ланцюгів: гранично витягнута (а), згорнута (б) і щільно згорнута (в).

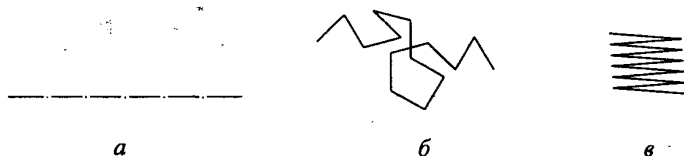


Рис. 6.1. Конформація вільно сполучених ланцюгів:

а – гранично витягнута;

б – згорнута;

в – щільно згорнута.

Оскільки імовірність усіх конфомацій однакова і надзвичайно мала, можна впевнено констатувати, що витягнуті і щільно згорнуті ланцюги, а також близькі до них конфомації, практично будуть відсутніми в конфірмаційному наборі. Кількість помірно згорнутих конфомацій надзвичайно велика, а тому саме вони послідовно реалізуються, хоча імовірність кожної конкретної конфомації надзвичайно мала.

Таким чином, аналіз моделі ідеального ланцюга приводить до висновку, що макромолекули гнучких ланцюгових полімерів згорнуті в клубок. Цей висновок підтверджується експериментально.

Довжина витягнутої конформації, тобто контурна довжина ланцюга полімерів з молекулярною масою $\approx 10^6$, складає величину близько 10^3 нм. Експериментальні вимірювання підтверджують, що розміри гнучких ланцюгових макромолекул у розчинах і полімерних тілах обмежені розмірами 10-100 нм. З цього витікає висновок, що для макромолекул характерні згорнуті конформації (б), а не гранично витягнуті (а) або щільно згорнуті (в).

Завдання встановлення розміру вільно сполученого ланцюга зустрічається при описові броунівського руху, воно відоме як завдання «випадкового блукання».

У вільносполученому ланцюгові орієнтація ланок випадкова. Середня відстань між кінцями вільно сполученого ланцюга менша порівняно з його контурною довжиною. Це свідчить про те, що переважна більшість конформацій такого ланцюга відповідає пухкому клубку.

Конформація вільносполученого ланцюга аналогічна траєкторії випадкового блукання броунівської частки.

Фундаментальною, хоч і не єдиною, характеристикою ступеню згорнутості ланцюга є середньоквадратична відстань між кінцями ланцюга.

Експериментально розмір ланцюга визначається методами світлорозсіювання, віскозиметрії і швидкісної седиментації.

6.1.2. Густина ланок у клубкові

Для розуміння особливості будови макромолекул важливо знайти розподіл густини ланок в утвореному молекулярному клубці.

Теоретично доведено, що густина ланок у клубці відносно центра його маси наближається до гаусової. Густина ланок у клубці максимальна у центрі маси клубка і швидко зменшується до периферії. Середня густина ланок у клубці зворотно пропорційна квадратному кореневі з кількості ланок або молекулярної маси.

Для реальних макромолекул характерні дещо витягнуті конформації впродовж вісі, яка з'єднує кінці ланцюга. «Моментальний» знімок такої ре-

льної макромолекули за формою буде нагадувати еліпс. Але завдяки броунівській дифузії кінетично незалежних відрізків ланцюга, які називаються сегментами, конформація ланцюга постійно змінюється, а середня за часом форма макромолекулярного клубка наближається до сферичної.

6.2. Реальні ланцюги. Ефект виключеного об'єму

Реальні ланцюги відрізняються від ідеальних взаємодією ланок між собою і з молекулами розчинника.

Ці взаємодії можуть бути фізичними і хімічними. Найпростішою взаємодією є зіткнення ланок. Ефект виключеного об'єму полягає в тому, що при зіткненні ланок об'єм однієї з ланок виключається як місце можливого розташування іншої ланки. Це витікає з того, що взаємодії, які пов'язані зі зіткненнями ланок, називають об'ємними.

У результаті існування виключеного об'єму однієї з ланок конформаційний набір реальних ланцюгів порівняно з ідеальними звужується через неможливість самоперетинання і складання ланок ланцюга.

При підвищених температурах реальні клубки збільшуються, розбухають порівняно з ідеальними клубками. При «знижених» температурах зіткнення ланцюгів приводить до їхнього злипання, оскільки величина кінетичної енергії недостатня для переборювання сили зв'язку між ланками. Клубок в цьому разі стискається порівняно з ідеальним, виникає тенденція до агрегації клубків і випаданні полімеру в осад. Температура і розчинники, при яких тенденції клубка до розбухання і стиснення урівноважені і клубок поводить себе як ідеальний, - називають Θ -температурою і Θ -розчинником.

Уявлення про Θ -умови, в яких макромолекулярні клубки за розмірами і іншими властивостями аналогічні ідеальним, так званим гаусовим, вперше введені Флорі.

По-іншому себе поведуть системи, в яких розчинник сольватує ланцюги. Сольватні оболонки перешкоджають зближенню ланок, цим самим збільшуючи виключений об'єм і середньоквадратичний розмір клубка. При ек-

зотермічному розчинюванні, коли енергія міжмолекулярної взаємодії молекул розчинника з ланками макромолекул велика, клубки набрякають порівняно з ідеальними при будь-яких температурах; у цих системах відсутні Θ -умови і фазове розшарування. Кількісно ефект набрякання клубка характеризується коефіцієнтом набрякання α . Коефіцієнт набрякання можливо визначити візкозиметричним методом.

В хороших розчинниках, де коефіцієнт набрякання більше одиниці ($\alpha > 1$), має місце слабка залежність коефіцієнта набрякання від молекулярної маси макромолекули.

В поганих розчинниках ($\alpha < 1$) залежність коефіцієнта набрякання від молекулярної маси макромолекул не прослідковується, оскільки розчини полімерів в цих умовах термодинамічно нестійкі.

Отже, значення коефіцієнта набрякання визначається природою розчинника і температурою, тобто макромолекула в одному і тому ж розчиннику залежно від температури може мати конформації трьох типів (рис. 6.2): набряклого клубка, ідеального (гаусового) клубка і стиснутого клубка – так званої глобули.

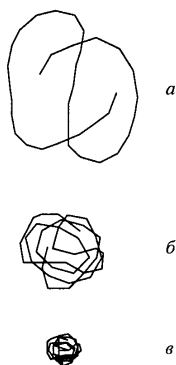


Рис. 6.2. Конформації макромолекул в розбавлених розчинах полімерів:
а – набряклий клубок;
б – ідеальний (гаусовий) клубок;
в – глобула.

Розмір стиснутого клубка, так званої глобули, залежить від температури. Зміну розмірів окремих макромолекул можна спостерігати методом розсіювання світла і нейтронів, поляризованою люмінесценцією, віскозиметрією, осмометрією. В усіх випадках необхідно використовувати розчини дуже малої концентрації, оскільки при $T < \Theta$ розчин полімеру агрегативно нестійкий і полімер може випасти в осад.

Концентраційні ефекти. З підвищенням концентрації розчину в клубок макромолекули все більше проникають ланки інших ланцюгів. Отже, контакти ланок одного клубка все більш замінюються на контакти ланок різних клубків. Це повинно привести до прогресивного зменшення ефектів об'ємної взаємодії, до зменшення виключеного об'єму і зменшення коефіцієнта набрякання.

У розтопі будь-яка ланка полімерного ланцюга оточена «чужими», тому можна констатувати, що в розтопі роль об'ємних взаємодій дуже мала. На основі цих міркувань Флорі сформулював закон-теорему: в розтопі полімеру реалізуються Θ -умови і клубок є ідеальним. Розтопи аморфних полімерів при охолодженні піддаються склуванню. У результаті конформації ідеальні клубки фіксуються, «заморожуються». Отже, Θ -стан, тобто стан ідеального клубка, характерний не тільки для розведених розчинів і розтопів, але й для полімерів у склоподібному стані.

Теорію Флорі підтверджують теоретичні розрахунки і експериментальні дані.

На рис. 6.3 приведена якісна залежність коефіцієнта набрякання від концентрації розчину полімеру в хорошому розчинникові.

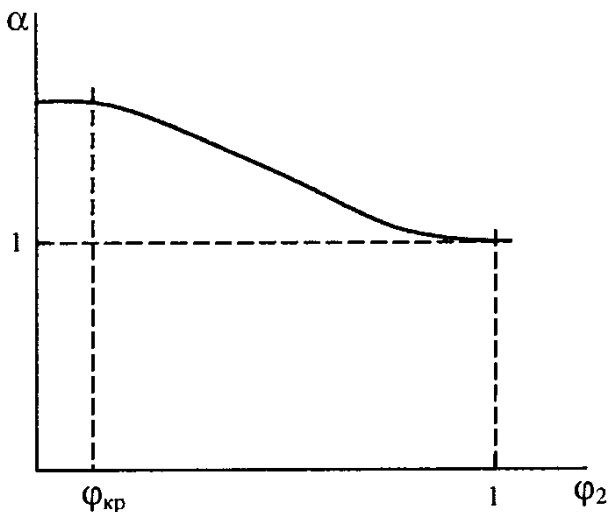


Рис. 6.3. Вплив концентрації розчину полімеру в хорошому розчинникові на величину коефіцієнта набрякання макромолекул:

α – коефіцієнт набрякання;

φ – концентрація.

З рис. 6.3 видно, що зі збільшенням концентрації розчину величина α зменшується. При $\varphi=1$, що відповідає станові розтопу або скла, $\alpha=1$, тобто макромолекулярні клубки є ідеальними, гаусовими.

6.3. Гнучкість ланцюга

Гнучкість ланцюга буває двох видів: термодинамічна (статистична) і кінетична (динамічна).

Термодинамічна гнучкість є рівноважною, вона визначається хімічною будовою макромолекул і реалізується в результаті теплового руху за рахунок макро- і мікроброунівського руху.

При макроброунівському русі макромолекули переміщуються як ціле, а при мікроброунівському – переміщуються окремими кінетично незалежними ланками ланцюга, так званими сегментами.

Мікроброунівський рух відбувається за рахунок зіткнення сегментів макромолекул з іншими сегментами або молекулами розчинника. Щомить сегмент зазнає багатьох зіткнень. Результативний момент сили при цих зіткненнях не дорівнює нулю, сегмент рухається в напрямку результативного моменту, а разом з ним в цей бік вигинається макромолекула. Багаторазові згинання макромолекули, які є наслідком участі макромолекули в тепловому молекулярно-кінетичному русі, приводять до згортання макромолекули у клубок.

Кінетична гнучкість характеризує швидкість конформаційних переходів, тобто час, необхідний для зміни локальних конформацій.

Існує два механізми термодинамічної гнучкості, один з яких застосовують для гнучколанцюгових полімерів, інший – для жорстколанцюгових.

Поворотно-ізомерний механізм гнучкості ланцюга. До гнучколанцюгових полімерів належать поліолефіни, більшість полімерів вінілових і вінілдієнових полімерів загальної формули $-(CH_2-CHX)-$, $-(CH_2-CXY)-$, де X, Y – замісники основного ланцюга.

Гнучкість таких полімерів зумовлена свободою обертання навколо простих зв'язків основного ланцюга, механізм гнучкості називається поворотно-ізомерним.

Будь-який реальний ланцюг гнучколанцюгового полімера умовно можна подати у вигляді послідовності кінетично незалежних ланок ланцюга – сегментів. Чим гнучкіший ланцюг, тим менша довжина сегмента і навпаки. Отже, довжина сегмента характеризує термодинамічну гнучкість ланцюга, а тому такий сегмент називається термодинамічним, або сегментом Куна – за іменем вченого, який вперше запропонував такий підхід.

Персистентна гнучкість. Другий механізм термодинамічної гнучкості реалізується для ланцюгів рівномірної гнучкості і жорстколанцюгових полімерів. До них належить макромолекули двотяжєвих полімерів, наприклад, подвійна спіраль ДНК. Загальною причиною рівномірної гнучкості являється

незначна (декілька градусів) деформація валентних кутів, а також малі (до 3%) коливання довжини зв'язків. Ця гнучкість невелика.

Кількісною характеристикою персистентної гнучкості виступає так звана персистентна довжина \bar{l} , яка визначається відношенням:

$$\cos \Theta = e^{-S/\bar{l}}$$

В свою чергу це відношення ілюструє рис. 6.4.

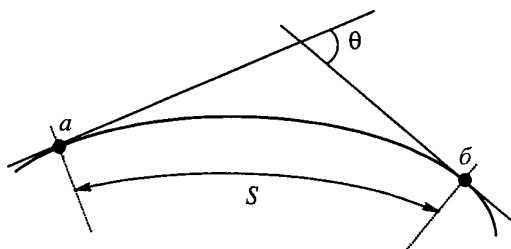


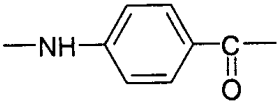
Рис. 6.4. До визначення персистентної довжини ланцюга, де: θ – кут між дотичними, проведеними до кінців ланки, яка характеризує його згинання; S – контурна довжина ланцюга сталого згинання.

В табл. 6.1 наведені значення стеричного фактора (σ) і довжини сегмента Куна, які виступають характеристиками гнучкості ланцюга.

Таблиця 6.1

Кількісні характеристики гнучкості ланцюга різних класів полімерів

Полімери	Будова ланцюга	σ	Сегмент Куна, нм
Полісілоксани	$-\text{O}-\text{Si}-$	1,4-1,6	1,4-1,5
Полікарбокиси	$-\text{O}-\text{C}-$		
Полікарбсульфіди	$-\text{S}-\text{C}-$		
Полімери вінілових і вініліденових мономерів	$-(\text{CH}_2-\text{CHX})-$ $-(\text{CH}_2-\text{CXY})-$	1,8-2,6	1,5-4,0
Целюлоза та її похідні		4,0	10,0-20,0

Полімери	Будова ланцюга	σ	Сегмент Куна, нм
Ароматичні поліаміди полі- <i>n</i> -бензамід			62

З табл. 6.1 видно, що найбільшу гнучкість мають гетероланцюги з атомами Сульфуру і Оксигену. Причина аномально великої гнучкості таких ланцюгів пов'язана зі свободою обертання навколо зв'язків атомів, які не мають замісників.

Підвищення значень показників стеричного фактора (σ) і довжини сегмента Куна свідчить про погіршення гнучкості ланцюга.

До зниження гнучкості ланцюга призводить наявність у ньому циклів і кон'югаційних атомів, які входять до складу основного ланцюга, що можна бачити на прикладі целюлози і полі-*n*-бензамідів (табл. 6.1). Але сама по собі наявність циклів у ланцюзі не завжди призводить до підвищення жорсткості ланцюга. Цьому може перешкодити наявність гнучких містків між циклами або їхня відсутність між ними.

Замісники менше впливають на гнучкість основного ланцюга порівняно з його будовою і хімічним складом. Більш вагомо на гнучкість ланцюга впливає полярність замісника, про що можна судити, порівнюючи параметри гнучкості поліпропілену і поліакрилонітрилу. Обидва полімери мають близькі об'єми замісників, але полярність замісника вища в поліакрилонітрилу. Група $-\text{C}\equiv\text{N}$ є однією з найбільш полярних.

Гнучкість ланцюга впливає на властивості полімера, наприклад, на температуру склування.

6.3.1. Кінетична гнучкість ланцюга

Кінетична гнучкість може проявлятися як у розчинах, так і в твердих полімерах.

Кінетична гнучкість ланцюга визначається, в першу чергу, величиною потенційних бар'єрів обертання, а також внутрішньомолекулярною і міжмолекулярною взаємодією. Остання особливо важлива для конденсованого стану полімерів. Потенційні бар'єри обертання простих молекул визначаються спектральними методами за температурною залежністю інтенсивності поглинання. Найбільш низькі потенційні бар'єри навколо зв'язків C – O, C – S, C – Si, C – C = C. Ще більш низькими є потенційні бар'єри обертання навколо зв'язків Si – P, P – O, P – N. Полімери, які містять в основному ланцюзі ці зв'язки, мають велику кінетичну гнучкість. Для реалізації кінетичної гнучкості необхідно, щоб величина потенційного бар'єру обертання збігалася з кінетичною енергією теплового руху сегментів.

Макромолекули можуть мати значну термодинамічну гнучкість і малу кінетичну, наприклад, молекули з гнучким основним ланцюгом і об'ємними або полярними замісниками. В цьому разі клубок «заторможений» в одному з конформаційних станів. Кінетична гнучкість, тобто швидкість зміни конформацій, може бути збільшена шляхом дії на макромолекулу зовнішніх сил.

Крім хімічного складу, будови основного ланцюга і замісників, кінетична гнучкість залежить від таких факторів:

- міжланцюгової фізичної взаємодії – в полімерних тілах кінетична гнучкість завжди менша порівняно з розчинами;
- зшивки макромолекул – зі збільшенням густини зшивок кінетична гнучкість зменшується;
- молекулярної маси полімера – макромолекули великої довжини мають більш високу гнучкість порівняно з короткими молекулами.

Кінетична гнучкість макромолекул у розчинах характеризується величиною кінетичного сегмента, тобто мінімальною ланкою ланцюга, який може змінювати форму під дією зовнішньої сили.

В конденсованому стані (твердих полімерах) кінетична гнучкість ланцюга починає проявлятися при температурах, які перевищують температуру склування.

Кінетична гнучкість приводить до утворення у полімерах такої унікальної важливої для техніки властивості, як високоеластичність. Крім того, кінетична гнучкість зумовлює здатність макромолекул до орієнтації, що має велике значення при формуванні волокон.

6.3.2. Природа пружності полімерів

Здатність тіла протидіяти деформуючим силам і відновлювати свою початкову форму після закінчення дії зовнішніх сил називається пружністю, тобто пружність – це властивість, яка проявляється у зворотності деформації.

Для кристалічних тіл зворотні деформації не перевищують 1%.

Для полімерів у високоеластичному стані зворотні деформації можуть досягати 1000%. Здатність тіла до великих зворотних деформацій називається еластичністю. Еластичні полімери належать до еластомерів і каучуків.

Природа пружної сили, яка провокує зворотність деформації, може бути виявленою при аналізі термодинаміки зворотного розтягування пружного тіла. Найбільш універсальною характеристикою пружності виступає модуль Юнга (E) – коефіцієнт пропорційності закону Гука:

$$\sigma = E \times \varepsilon,$$

де σ - напруга, ε - відносна деформація.

Модуль Юнга деяких матеріалів і ідеального газу наведено нижче:

сталь	- 2×10^{11}	каучук	- 5×10^5
мідь	- 1×10^{11}	газ	- 1×10^5
кварц	- 1×10^{11}		

За величиною модуля пружності всі наведені матеріали поділяються на дві групи: метали і скло, каучук і гази; модуль пружності матеріалів другої групи (качуки і гази) на декілька порядків нижчі порівняно з металами або склом, тобто їх легко можна деформувати. Крім того, відношення до температури у цих двох груп матеріалів різне, а саме: нагрівання зменшує модуль пружності у кристалів, зокрема в металів, і збільшує модуль пружності у каучукові і газах.

Щоб деформувати газ, необхідно збільшити тиск, тобто прикласти силу. Після припинення дії тиску газ довільно розшириться до вихідного стану, якому відповідає термодинамічна імовірність (ентропія).

Якщо при фіксованому об'ємі газ нагріти, то його тиск збільшується. В результаті для стиснення газу потрібно прикласти велике зусилля, що означає збільшення модуля пружності газу з ростом температури.

6.3.3. Пружність ідеального клубка

Теорія еластичності каучуку, так звана кінетична теорія, запропонована в 1932р. Мейером, далі розвивалася в роботах Марка, Джоуля, Куна. Ця теорія стверджує, що ентропія каучука складається аддитивно, виходячи з ентропії окремих ланцюгів, враховуючи молекулярно-кінетичний рух сегментів макромолекул, дозволяє виявити причину зворотності високоеластичної деформації в каучуках. Розтягування клубка під дією зовнішньої сили призводить до зменшення кількості можливих конформацій (через відхилення радіуса клубка від найбільш імовірної величини) і, отож, до зменшення ентропії. У результаті виникає пружна сила, яка протидіє розтягуванню, прагне повернути клубок до вихідного стану з вихідним радіусом і максимумом ентропії.

Модуль пружності ізольованого ідеального клубка збільшується з ростом температури. Така залежність, як зазначено вище, характерна для ідеального газу. Отже, як розтягування, так і стиснення клубка призводить до зменшення ентропії і виникнення пружної сили, яка прагне повернути систему до вихідного стану з максимальною ентропією і відповідає середньоквадратичному розміру недеформованого клубка.

6.3.4. Пружність полімерної сітки

Зшиті каучуки – це гуми (полімерні сітки), які мають велике практичне значення саме через еластичність.

У полімерних сітках відрізок ланцюга між двома сусідніми зшивками називають субланцюгом, який згортається в субклубок. Властивості субклуб-

ка аналогічні властивостям гаусового клубка. Така модель дозволяє пояснити ентропійну природу пружності гуми. При дії прикладеної напруги, наприклад, розтягуючої, розміри субклубка збільшуються. Це викликає утворення пружної сили, яка прагне вернути клубок до вихідного стану. Якщо дію припинити – субклубки повертаються до вихідних розмірів, а ентропія досягає максимально можливого значення.

Теоретично доведено, що пружність полімерної сітки пропорційна кількості шживок в одиниці об'єму; модуль пружності полімерної сітки збільшується з ростом температури.

Таким чином, гази і каучуки, в тому числі «зшиті» (гуми), мають схожі характеристики пружності – їхні модулі пружності близькі і в обох випадках підвищуються з ростом температури. Крім того, стиснення призводить до підвищення температури як газів, так і каучуків. Ця аналогія пояснюється однаковою природою пружності, яка, з одного боку, може бути охарактеризована як ентропійна (енергетична), а з іншої – як молекулярно-кінетична.

6.4. В'язкопружність полімерних систем

Пружні тіла здатні повністю відновлювати свою форму після дії деформуючих сил. Якщо спостерігається часткове відновлення форми, то тіло називають пружнопластичним або пружнов'язким. Розрізняють два види деформацій: зворотну, або пружну і незворотну, яку називають також залишковою, пластичною або деформацією течії.

Характерною особливістю полімерного стану речовини є те, що розтопи і концентровані розчини полімерів мають властивості як пружного тіла, так і рідини. Це загальне явище визначається як в'язкопружність, воно відповідає за особливий комплекс властивостей полімерних матеріалів.

Розчини полімерів з низькою концентрацією розчиненої речовини відносять до так званих ньютонівських рідин, в'язкість яких не залежить від напруження зсуву (напруження зсуву – це прикладена сила, віднесена до оди-

ниці площі). До в'язкопружних рідин належать достатньо концентровані розчини полімерів, рідкі каучуки, розтопи полімерів.

Параметрами, які характеризують пружне тіло і ньютонівську рідину, виступають модуль пружності і в'язкість.

В'язкопружну рідину характеризує час релаксації, тобто час, необхідний для перебудови структури системи, яка підлягає дії, з вихідного рівноважного стану до кінцевого.

При деформації реальних каучуків відбувається зміна об'єму. Це означає, що середні відстані між ланцюгами змінюються, отже, змінюються і енергії взаємодії. Іншими словами, деформація реальних каучуків супроводжується не тільки зміною ентропії, але й зміною внутрішньої енергії; при цьому виділяється велика кількість теплоти.

Деформація реального каучуку ніколи не буває чисто високоеластичною. Поряд з виправленням ланцюгів і зміною їхньої форми відбувається також відносне переміщення ланцюгів – течія, яка приводить до залишкової деформації.

Тому загальна зміна довжини ланцюгів при деформаціях розтягування чи стиснення зразка каучуку завжди виступає результатом як високоеластичної деформації, так і залишкової деформації течії.

Важливою особливістю поведінки реальних каучуків є те, що високоеластична деформація має релаксаційний характер.

6.5. Релаксаційний характер високоеластичної деформації

Якщо система під дією зовнішніх сил буде виведена зі стану термодинамічної рівноваги і будучи представлена сама собі під впливом внутрішніх сил повернеться у стан рівноваги, то цей процес має назву релаксація. Існують два види релаксації: релаксація деформації і релаксація напруження.

6.5.1. Релаксація деформації

Величина деформації залежить від величини прикладеної сили розтягання, стиснення і ін. Відносна деформація, величина якої не змінюється за часом, називається рівноважною високоеластичною деформацією. Рівноважна деформація завжди більша за будь-яку іншу, яка розвинулась за певний проміжок часу.

Кожній величині напруження відповідає певна величина рівноважної деформації. Поки ця величина не досягнута, зразок знаходиться у нерівноважному стані і релаксує. Релаксація деформації відбувається і після зняття напруження, коли зразок еластичного полімеру, наприклад, каучуку, відновлює свою первісну форму. Якщо процеси течії відсутні, тобто має місце тільки високоеластична деформація, розміри зразка відновлюються повністю, хоч для цього може бути потрібно багато часу. Величина високоеластичної деформації залежить не тільки від величини прикладеної сили, але й від часу дії сили.

6.5.2. Релаксація напруження

Релаксаційна природа високоеластичної деформації вперше розкрита П.П. Кобеко, А.П. Александровим і Ю.С. Лазуркіним, які проаналізували взаємозв'язок між часовим характером змін розміру зразка еластичного полімеру і особливостями його будови.

Релаксацією напруження називають процес зменшення напруження до рівноважного значення у закріпленому деформованому зразку еластичного полімеру.

Особливість будови полімерного ланцюга полягає в наявності двох видів структурних елементів, ланки ланцюга і самих ланцюгів. Ці елементи відрізняються один від одного своїми розмірами, отже, рухомістю.

Розміри ланок за порядком величини подібні до розмірів молекул низькомолекулярних речовин. Якби ланки не були зв'язані в ланцюзі, їх рухомість через тепловий рух була б схожою з рухомістю молекул низькомоле-

кулярних рідин. Оскільки ланки міцно зв'язані хімічними зв'язками у дуже довгі ланцюги, їхня рухливість обмежена, але рухливість ланок у високоеластичному стані ще досить висока, тому перегрупування ланок може відбуватися з помітними швидкостями. Час, потрібний для таких перегрупувань, або час релаксації ланок, складає 10^4 - 10^6 сек, тобто на 4-6 порядків більше, ніж час релаксації у низькомолекулярних рідинах.

Полімерні ланцюги завдяки великим розмірам мають малу рухомість і час релаксації у них дуже великий. Тому у полімерів у високоеластичному стані зміна температури викликає, зазвичай, перегрупування ланок, тобто зміну конформації ланцюгів.

Час релаксації залежить від енергії активації, яка визначається хімічною природою полімера і густиною упакування макромолекул, а також залежить від температури. З підвищенням температури час релаксації зменшується, тобто внаслідок збільшення інтенсивності теплового руху ланок їхнє перегрупування проходять швидше. Таким чином, зміна температури повинна проявлятися на швидкості релаксаційних процесів. А.П. Александров і Ю.С. Лазуркін запропонували рівняння високоеластичної деформації. В загальному вигляді відносна деформація полімера $\epsilon_{\text{заг.}}$ дорівнює сумі пружної деформації $\epsilon_{\text{пруж.}}$, високоеластичної деформації $\epsilon_{\text{в.е.}}$ і деформації течії $\epsilon_{\text{теч.}}$:

$$\epsilon_{\text{заг.}} = \epsilon_{\text{пруж.}} + \epsilon_{\text{в.е.}} + \epsilon_{\text{теч.}}$$

При достатньо низьких температурах час релаксації ланцюгів стає настільки великим, що деформацією течії можна знехтувати, тоді:

$$\epsilon_{\text{заг.}} = \epsilon_{\text{пруж.}} + \epsilon_{\text{в.е.}}$$

Величина рівноважної еластичної деформації не залежить від температури; температура впливає тільки на швидкість досягнення рівноваги.

Для кожного полімерного матеріалу існує такий діапазон, в якому час релаксації і час деформації співномірні за величиною. Таким чином, уявлення про високоеластичну деформацію зводиться до того, що величина деформації, яку ми спостерігаємо, залежить від співвідношення між часом релаксації і часом деформації. При повільному деформуванні зразка еластомера

(малі частоти) величина деформації значно більша, ніж при швидкому деформуванні.

Експериментальні величини рівноважних високоеластичних деформацій при різних частотах впливу не збігаються. Це пояснюється наявністю широкого набору часу релаксацій реального полімера, який відповідає перегрупуванню сегментів ланцюгів, що складаються з різної кількості ланок. Для релаксаційних процесів в полімерах характерний одночасний перебіг багатьох процесів з різними швидкостями, тобто з різним часом релаксації.

6.5.3. Явище гістерезису

Суть гістерезису тісно пов'язана з релаксаційним характером високоеластичності. В умовах експлуатації більшість гумових виробів знаходиться під певним напруженням, яке періодично знімається. При навантаженні і розвантаженні зразків виникають явища, які одержали назву гістерезисних. Якщо поступово збільшувати напруження, залежність $E=f(\sigma)$ буде виражатися кривою 1 (крива навантаження, рис. 6.5)

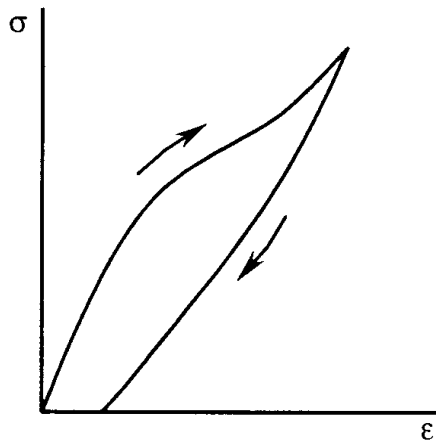


Рис. 6.5. Петля гістерезису:

- 1 – крива навантаження;
- 2 – крива розвантаження.

Якщо напруження не доводити до розривного, а почати поступово розвантажувати матеріал, залежність $E=f(\sigma)$ виражається кривою 2 (крива розвантаження). Експеримент доводить, що криві навантаження і розвантаження не збігаються. На рис. 6.5 залежності деформація – напруженість це явище виражається в утворенні петлі між кривими 1 і 2, яка називається петлею гістерезису. З рис. 6.5 видно, що після розвантаження зразок не повертається до своєї первісної довжини. Це означає, що в зразку залишається певна залишкова деформація (на рис. 6.5 відрізок відкраєний кривою 2 на осі деформації). Виникнення цієї залишкової деформації пояснюється релаксаційним характером високої еластичності, тобто походження залишкової деформації не завжди свідчить про незворотність переміщення ланцюгів. На практиці цикл навантаження – розвантаження проводиться настільки швидко, що в матеріалі не встигає розвинути рівноважна деформація, яка за величиною повинна бути більшою від фактично виміряної. На рис. 6.5 крива рівноважної деформації повинна знаходитися правіше кривої 1. При розвантаженні також протікають релаксаційні процеси: зразки відновлюють свої розміри з часом. Рівноважні значення деформації при розвантаженні повинні знаходитися зліва від кривої 2. Якщо навантаження і розвантаження проводити повільно, щоб матеріал встигав релаксувати, то криві 1 і 2 зіллються і петля гістерезису не утвориться.

Гістерезисні явища особливо часто зустрічаються при експлуатації гумових виробів за низьких температур (не вище температур склування), коли час релаксації значний і процеси відновлення розмірів виробу після зняття напруження проходять дуже повільно.

6.5.4. Зв'язок високоеластичної деформації з будовою полімерів

Для характеристики еластичності полімерів користуються термодинамічною гнучкістю макромолекул і швидкістю розвитку деформації. Для проявлення полімером високоеластичної деформації необхідна присутність гну-

чких ланцюгових макромолекул і висока швидкість перебудови їхньої форми.

Високоеластичні властивості при кімнатній температурі добре виражені у неполярних полімерів: поліізопрену, полібутадієну, поліізобутилену.

Ці полімери мають велику термодинамічну гнучкість ланцюга; швидкість розвитку деформації у них також достатньо велика.

До цієї групи полімерів також належать поліхлоропреновий і бутадієн-нітрильний каучуки, тому що полярні групи у ланцюгах цих полімерів розташовані рідко.

У сильнополярних полімерів деформація розвивається набагато повільніше, ніж у неполярних, а тому при кімнатних температурах високоеластична деформація у них не проявляється (вони знаходяться у склоподібному стані). При нагріванні вище температури склування ($T_{ск}$) сильнополярні полімери переходять у високоеластичний стан, але релаксаційні процеси у них дуже повільні внаслідок значної міжмолекулярної взаємодії. Тому необхідно багато часу для повного відновлення зразка. Уповільненість релаксаційних процесів спостерігається також в тих випадках, коли в полімерних ланцюгах присутні групи великих розмірів (полістирен, бутадієн-стиреновий каучук).

Рідко-просторові сітки (вулканізація каучуків, структурування епоксидних смол і ін.) не заважають прояву високоеластичних властивостей. Але при збільшенні густини просторової сітки високоеластична деформація зменшується. Утворення великої кількості поперечних місткових зв'язків призводить до утворення твердого матеріалу, не здатного до високоеластичної деформації.

Питання для самоконтролю

1. Наведіть приклад моделі ідеального ланцюга.
2. Назвіть три типи конформацій вільносполучених ланцюгів.
3. Які конформації характерні для макромолекул?
4. Які умови синтезу впливають на розмір ланцюга?

5. Якими експериментальними методами визначається розмір ланцюга?
6. Чому дорівнює середня густина ланок у клубкові?
7. Яку форму має макромолекулярний клубок на «моментальному» знімку? Чому?
8. Чим відрізняються реальні ланцюги від ідеальних? Чому конформаційний набір реальних ланцюгів порівняно з ідеальними звужується?
9. Чому при підвищених температурах реальні клубки «розбухають»?
10. Чому при «занижених» температурах реальні клубки злипаються?
11. Що таке Θ -умови?
12. За яких умов макромолекулярні клубки за розмірами і іншими властивостями аналогічні ідеальному, гаусовим?
13. Які типи конформацій в одному і тому ж розчиннику залежно від температури може мати макромолекула?
14. Що таке глобула? Рисунок глобули.
15. За допомогою яких методів можна спостерігати зміну розмірів окремих макромолекул?
16. Чому стан ідеального клубка є характерним для розведених розчинів, розтопів і полімерів у склоподібному стані? У чому суть концентраційних ефектів?
17. Види гнучкості полімерного ланцюга.
18. Що таке термодинамічна гнучкість? Чим вона визначається?
19. Що характеризує кінетична гнучкість ланцюга і від яких факторів вона залежить?
20. Які полімери належать до гнучколанцюгових? Чим обумовлена гнучкість таких полімерів?
21. Механізм термодинамічної гнучкості жорстколанцюгових полімерів.
22. Кількісні характеристики гнучкості ланцюга.
23. Навести приклади полімерів, що мають найбільшу гнучкість. Що впливає на гнучкість ланцюга?
24. Що таке пружність тіла, в чому вона проявляється?

25. Яких зворотних деформацій досягають полімери у високоеластичному стані? Які полімери належать до еластомерів і каучуків?
26. Назвіть найбільш універсальну характеристику пружності.
27. Яке значення має модуль Юнга у металів, скла, газів, каучуку?
28. Як змінюється модуль пружності у металів, каучуків і газів при їхньому нагріванні?
29. Природа пружності каучуків і газів.
30. Зв'язок пружності полімерної сітки з кількістю шивок в одиниці об'єму.
31. Охарактеризуйте явище незворотної деформації.
32. Які характеристики притаманні ньютонівським рідинам і що їх сподиноє з розчинами полімерів з низькою концентрацією розчиненої речовини?
33. Що таке релаксація, час релаксації?
34. Що впливає на деформацію реальних каучуків?
35. Що таке залишкова деформація?
36. Релаксаційний характер високоеластичної деформації.
37. Види релаксації.
38. Якими вченими вперше розкрита релаксаційна природа високоеластичної деформації?
39. В чому полягає релаксація напруження?
40. Який час потрібний для перебудови ланок у ланцюзі? Порівняти з часом релаксації у низькомолекулярних рідинах.
41. Чому полімерні ланцюги мають великий час релаксації?
42. Поясніть, чому з підвищенням температури час релаксації зменшується?
43. Від чого залежить час релаксації еластомеру?
44. Рівняння високоеластичної деформації. За яких умов можна знехтувати деформацією течії?
45. Чому не збігаються експериментальні величини рівноважних високоеластичних деформацій?

46. Умови, необхідні полімеріві для проявлення високоеластичної деформації.
47. Суть петлі гістерезису. Чим пояснюється виникнення залишкової деформації? За яких умовне утворюється петля гістерезису?
48. Пояснити причиново-наслідковий зв'язок високоеластичності полімерів з їхньою будовою.
49. Високоеластичні властивості полярних, неполярних полімерів і полімерів просторової будови з густою сіткою поперечних місткових зв'язків між макромолекулами.

РОЗДІЛ 7. БІОДЕГРАДАБЕЛЬНІ ПОЛІМЕРНІ МАТЕРІАЛИ: ПРИНЦИПИ СТВОРЕННЯ І МЕТОДИ ФОРМУВАННЯ

Велика потреба у полімерних матеріалах спонукає бурхливе зростання їх промислового виробництва, обсяг якого нині майже не поступається обсягу виробництва металів. Світове виробництво полімерів і композицій на їх основі перевищує 200 млн тонн на рік зі щорічним приростом близько 5%, що призводить до значного вичерпання запасів нафти і природного газу.

Водночас відбувається безперервне накопичення відходів полімерних матеріалів, які забруднюють навколишнє середовище. Скажімо, щорічний приріст кількості полімерного сміття у США, країні з провідною економікою, перевищує 18 млн тонн на рік.

Відомо, що більшість полімерних матеріалів практично не розкладаються у довкіллі (так, наприклад, за оцінками деяких дослідників для повної деструкції в ґрунті плівки з поліетилену низької густини завтовшки 60 мкм потрібно 300 років).

У зв'язку з цим виникла важлива проблема, пов'язана з необхідністю утилізації полімерних відходів. З екологічної точки зору особливо небезпечними є пакувальні матеріали (поліетилен, полістирен, поліетилентерефталат, поліамід, полівінілхлорид), які важко збирати та сортувати. За статистикою з усіх вироблених матеріалів до 40% використовується для пакування, з цієї кількості лише половина витрачається на упаковку для харчових продуктів. І для України утилізація використаних полімерних матеріалів також є нагальною і гострою проблемою, яка потребує системного підходу.

Традиційні способи очищення довкілля від полімерних відходів – зберігання на смітниках, захоронення, спалювання, піроліз, повторна переробка (рециклінг) тощо є або економічно не вигідними, або екологічно небезпечними. Тому одним із найбільш перспективних напрямів у цій області, який дасть змогу уникнути чи мінімізувати забруднення навколишнього середовища, є розробка біодеградабельних полімерних матеріалів, здатних

руйнуватися під дією різних природних факторів: мікроорганізмів, кисню повітря, сонячного світла, води й температури. Наведені чинники діють досить ефективно і спричиняють фрагментацію полімерів за рахунок деструкції макромолекул і перетворення їх на низькомолекулярні сполуки, які можуть брати участь у природному кругообігу речовин. Отже, саме біодеструкція є відносно швидким і екологічно безпечним способом утилізації відходів. Проте, на відміну від природних, більшість синтетичних полімерів (поліетилен, полістирен, полівінілхлорид тощо) є стійкими до біорозпаду.

7.1. Загальні уявлення про біодеструкцію полімерів

Процеси деструкції полімерів, тобто розриву хімічних зв'язків основного ланцюга макромолекул, класифікують за двома ознаками: за механізмом руйнування ланцюга і за типом енергії, що викликає деструкцію. За механізмом руйнування ланцюга виокремлюють ланцюгові процеси (деполімеризацію), коли від активного кінця макромолекули, що виникає за рахунок енергетичних факторів, послідовно відщеплюються молекули мономерів. Інший механізм руйнування ланцюга здійснюється за законом випадку, коли під дією енергетичних факторів розриваються хімічні зв'язки, найбільш напружені через флуктуаційні причини.

Практично всі види енергії здатні спричинити деструкцію полімерів. Розрізняють деструкцію термічну, радіаційно-хімічну (фотохімічну), хімічну (гідроліз, амоноліз, окиснення), механохімічну тощо. Детальніше опис цих типів деструкції наведено у Розділі 4.

Найчастіше деструкція відбувається при одночасній дії кількох чинників, і не завжди можна виокремити внесок кожного з них. Один з основних видів деструкції полімерів – біологічна деструкція, тобто деструкція, спричинена впливом різних ферментів на полімерну речовину.

Біодеструкція

Біологічна деструкція (біодеградація, біорозклад) ініціюється ферментами, які продукують мікроорганізми (бактерії, гриби та ін.), а також вищі рос-

лини і тварини. Найчастіше процес біодеструкції починається у поверхневих шарах полімеру, поступово проникаючи в його об'єм. Біодеструкція може відбуватися як в аеробних (у присутності кисню), так і в анаеробних (без кисню) умовах: в аеробних умовах основними продуктами розкладу є діоксид вуглецю і вода, в анаеробних умовах – метан і вода, а також біомаса незалежно від умов.

Процес біодеструкції складається з кількох стадій, які відбуваються незалежно від виду мікроорганізмів і супровідних факторів і може бути представлений у вигляді такої послідовності: адгезія → колонізація → біодегеріація → біодеградація.

У більш широкому сенсі під біодеградацією полімерів розуміють деструкцію, що відбувається під впливом чинників довкілля (води, ґрунту, біологічних середовищ організму тощо).

Здебільшого синтетичні полімери, особливо карболанцюгові, що містять в основному ланцюзі тільки атоми карбону, не схильні до біодеструкції і можуть зберігатися в навколишньому середовищі багато років. Натомість біополімери (природні полімери та їхні синтетичні аналоги) зазнають біологічної деструкції, перетворюючись на низькомолекулярні сполуки.

Важливою характеристикою процесу деструкції є швидкість. Проте оцінити істинне значення константи швидкості такої хімічної реакції вдається вкрай рідко і лише в модельних, чітко визначених умовах. За реальних умов, через велику кількість чинників впливу на деструкцію, зазвичай доводиться користуватися непрямими методами оцінювання швидкості перебігу процесу загалом.

Можна навести кілька методів, найчастіше використовуваних для оцінювання швидкості деструкції:

1. Візуальне спостереження (підвищення шорсткості поверхні, зміна кольору, поява дефектів і біоплівки на поверхні полімерного матеріалу).

2. Визначення зміни маси і лінійних розмірів зразків. Для встановлення швидкості і ступеня деструкції цим методом визначають втрату маси за оди-

ницю часу. Якщо площа поверхні відома, з цих даних легко обчислити зменшення маси з одиниці площі за одиницю часу й оцінити відповідні константи швидкості процесу. Аналогічно можна вимірювати і розмірні характеристики зразків.

3. Визначення зміни середньої молекулярної маси (ММ) і молекулярно-масового розподілу (ММР) полімеру, з якого виготовлено зразки. В такому разі визначають молекулярні характеристики вихідного зразка (зазвичай методом гель-проникної хроматографії), а потім через певні проміжки часу – зразка, підданого деструкції. Неоднорідність деструкції в об'ємі зразка ускладнює інтерпретацію результатів.

4. Визначення зміни концентрації продуктів деструкції. При використанні такого підходу вимірюють найрізноманітніші характеристики: сумарний об'єм виділених газоподібних сполук (переважно оцінюється газовиділення CO_2), концентрацію виділеного мономера чи продуктів деструкції конкретного полімерного матеріалу, зміну рН, газопоглинання (переважно O_2). Цей метод дає найбільш надійні результати при повній деструкції досліджуваного зразка.

5. Визначення швидкості зміни фізико-механічних характеристик виробів, підданих деградації. Зазвичай такі дослідження проводять для плівок чи волокон.

6. Визначення швидкості зміни температурних характеристик полімеру, з якого виготовлено досліджуваний виріб (температур плавлення і склування).

Зміну структурних параметрів фіксують найчастіше за допомогою методів сканувальної електронної мікроскопії, фотоелектронної рентгенівської спектроскопії, ІЧ-спектроскопії, ЯМР-спектроскопії, рентгеноструктурного аналізу, вимірюванням контактного кута змочування, диференціальної сканувальної калориметрії.

Зазначені методи не є абсолютними, а їхні результати часто залежать від умов проведення експерименту. Тому порівнювати інформацію, отриману різними дослідницькими групами з використанням того чи іншого методу, не

завжди коректно. Щоб зробити результати досліджень зіставними, слід стандартизувати методи дослідження деструкції полімерів.

Найбільш надійну інформацію про швидкість процесу дають методи визначення зміни молекулярної маси або концентрації продуктів деструкції зразків. За цими характеристиками можна оцінити середній ступінь деструкції зразка загалом. Проте з огляду на гетерогенну природу процесу варто враховувати співвідношення поверхні й об'єму в кожному конкретному зразку.

7.2. Деструкція природних і синтетичних полімерів у довкіллі

Дослідження деструкції природних і синтетичних полімерів у навколишньому середовищі можна умовно розділити на кілька напрямів:

- дослідження деструкції полімерів у природних умовах – у ґрунті, в морській і річковій воді, в компості. Зазвичай такі дослідження мають регіональне значення, оскільки фактори, що спричинюють деструкцію полімерів, можуть бути неоднаковими в різних регіонах;
- лабораторні експерименти, в яких моделюється вплив на досліджувані об'єкти одного або кількох чинників, що піддаються кількісному аналізу; такі чинники визначають деструкцію полімерів у природі (світло, кисень, вода, певні штами мікроорганізмів тощо);
- дослідження деструкції полімерів *in vivo*, які посідають особливе місце.

7.3. Методи оцінювання біодеградації полімерних матеріалів

Створення і подальше застосування біодеградабельних полімерних матеріалів (БПМ) неможливі без розроблення методів оцінювання ступеня їх біорозкладу, а саме стандартів, які могли б цілком об'єктивно дати матеріалу визначення "біодеградабельний" у кожному конкретному випадку. Для розроблення таких стандартів залучено спеціальні міжнародні та національні організації: *International Organization for Standardization (ISO)*, *American Soci-*

ety for Testing and Materials (ASTM), Japanese Standards Association (JIS) i European Organization for Standardization (EN).

Нині існує величезна кількість міжнародних стандартів, розроблених у різних країнах з урахуванням специфіки розкладу полімерних матеріалів (ПМ). Але щоб відповідати визначенню «біодеградабельний полімерний матеріал», він повинен мати здатність розкладатися під впливом зовнішніх факторів навколишнього середовища (температури, УФ-випромінювання і ферментів мікроорганізмів) з утворенням CO₂ (CH₄), води і біомаси (згідно з ISO / DIS 17088 і ASTM D 6400).

Програма випробування на біорозклад зазвичай містить три етапи. На першому етапі проводять дослідження стійкості до зовнішніх чинників (ASTM D 6954-04; ASTM D 5208; ASTM D 5510). Цей тест спричинює прискорене окиснення ПМ, яке опосередковано контролюється за зменшенням молекулярної маси і за втратою фізико-механічних властивостей. На другому етапі проводять випробування на біорозклад – контрольований тест на компостованість (ISO 14855; EN 13432; ASTM D 6400; ASTM D 6868). Нарешті на третьому етапі проводять випробування на екотоксичність (EN 13432; OECD № 207 – тест на земляних хробаків і OECD № 208 – тест на ріст рослин).

У лабораторних умовах випробування БПМ на біорозклад проводять за такими методиками: випробування на стійкість до впливу цвілевих грибів (ГОСТ 9.049-91) та стійкість до впливу мікроорганізмів (ISO 846:1997), оцінка газовиділення (метод Штурма: DIN EN 29439, OECD 301 B, 92/93/ЕЕС, ISO 14852), імітація природних ґрунтових умов, інкубування з мікроорганізмами, компостування (ASTM 6400-04).

Перевагами лабораторних методів дослідження біорозкладу ПМ є: можливість варіювання в заданому напрямі біохімічного складу середовища, температури, вологості та інших умов випробувань зразків; вивчення здатності окремих штамів мікроорганізмів до утилізації полімерних матеріалів і цілеспрямований підбір найактивніших мікробних асоціацій; використання

для оцінювальних дослідів простих і швидких методичних підходів. Водночас лабораторні методи не завжди дають змогу моделювати комплекс ендота екзогенних факторів, що визначають процес біорозкладу матеріалів у природному середовищі. Для цього проводять натурні випробування БПМ – випробування на мікробіологічну стійкість, тест при закопуванні в ґрунт (Burial Test). Натурні методи тривалі і трудомісткі, проте з їхньою допомогою можна отримати найбільш достовірні дані про кінетику й механізм біодеструкції БПМ, оскільки умови випробувань максимально наближені до реальних, на відміну від лабораторних методів, які передбачають створення штучних умов, що призводять до прискореного розкладання полімеру. Складність інтерпретації результатів натурних випробувань полягає в тому, що в природному середовищі відбувається безперервна зміна хімічного і мікробіологічного складу, температури, вологості, кислотності, умов аерування тощо.

Таким чином, існує широкий спектр лабораторних і натурних методів дослідження біорозкладу БПМ, які відрізняються тривалістю, умовами проведення випробувань і досліджуваними показниками. Однак найбільш продуктивним, очевидно, слід вважати комплексний підхід до вивчення біорозкладу полімерних матеріалів. Для визначення достовірних кінетичних параметрів і з'ясування механізму цього процесу необхідно здійснювати порівняльний аналіз результатів незалежних фізико-хімічних, біохімічних, мікробіологічних експериментів, які реалізуються як у лабораторних, так і в природних умовах.

7.4. Вплив будови полімерів на їхню здатність до деградації в умовах довкілля

Розклад полімерних матеріалів, зокрема поліуретанів, є складним процесом, на швидкість і завершеність якого впливають як будова і властивості ПМ, так і різні природні чинники, що зазвичай діють разом: фізичні фактори (сонячне світло, теплове випромінювання), хімічні (вода, кисень повітря, кислоти), біологічні (гриби, бактерії, водорості, комахи), механічні (вітер, хви-

лі). Такий процес називають **біорозкладом**, тобто розкладом під дією як абіотичних, так і біотичних чинників навколишнього середовища.

До найважливіших характеристик полімеру, від яких залежить його здатність піддаватися впливу природних факторів, належать хімічна природа полімеру, молекулярна маса, розгалуженість макроланцюга (наявність і природа бічних груп), надмолекулярна структура тощо. Відомо, що природні й синтетичні полімери, які містять зв'язки та угруповання з високою схильністю до гідролітичного й ферментативного розщеплення, легко піддаються біорозкладу. Наявність замісників у полімерному ланцюзі часто сприяє біорозкладу, що приводить до зниження молекулярної маси полімеру; при цьому утворюються низькомолекулярні біоасимільовані фрагменти.

Суттєвий вплив на взаємодію мікроорганізмів з ПМ, а, отже, і на здатність останніх до біорозкладу, має ступінь гідрофільності: для споротвірних мікроорганізмів контактна взаємодія (адгезія) підвищується зі збільшенням ступеня гідрофільності поверхні. Саме тому до біорозкладних ПМ належать ті полімери, поверхня яких добре змочується водою. Вони добре деградують у водному середовищі, яке є середовищем їх гідролітичного біорозкладу. Ферменти, виділювані мікроорганізмами, самі є макромолекулами; вони здатні дифундувати через водне середовище в полімер та ініціювати процес біорозкладу. В гідрофобних матеріалах ферменти можуть досягти лише поверхні полімеру, тому для біорозкладу має велике значення ще й площа поверхні, обумовлена, переважно, полідисперсністю полімеру.

При створенні БПМ слід мати на увазі, що процесу біорозкладу сприяє зменшення ступеня кристалічності. Відомо, що компактне розташування структурних фрагментів напівкристалічних і кристалічних полімерів обмежує набрякання їх у воді і перешкоджає проникненню ферментів у полімерну матрицю. Це ускладнює вплив ферментів мікроорганізмів не тільки на головний вуглецевий ланцюг полімеру, а й на біорозкладні ділянки ланцюга. Натомість аморфна складова полімеру завжди є менш стійкою до

біодеструкції через високий ступінь рухливості, а, отже, й доступності ланцюгів.

Ще однією важливою характеристикою полімерів, від якої залежить їх схильність до біорозкладу, є розмір молекул. Якщо мономери чи олігомери легко уражаються мікроорганізмами і є для них джерелом вуглецю, то полімери з великою молекулярною масою стійкіші до дії ферментів.

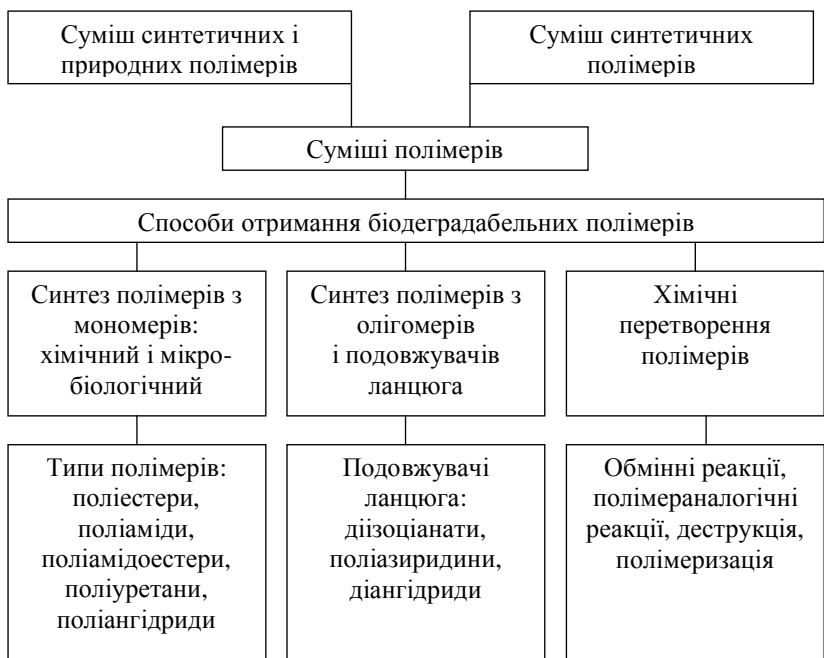
7.5. Типи біодеградабельних полімерних матеріалів, принципи їх створення та шляхи формування

У світовій практиці відомо кілька напрямів створення таких матеріалів: синтез нових полімерів; введення у макромолекулу фрагментів, здатних до розкладу під дією світла і вологи; використання сумішей полімерів, у яких хоча б один із компонентів має здатність розкладатися під дією природних чинників.

Наразі до біодеградабельних полімерних матеріалів (БПМ) відносять:

- Поліестери, які отримують завдяки дії мікроорганізмів, наприклад полігідроксіалканоати на основі 3-гідроксимасяної і 3-гідроксивалеріанової кислот; поліестери, вироблені з рослин – Pluran, біоцелюлоза, поліамінокислоти;
- рослинні та тваринні полімери: термопластичний крохмаль, целюлозо-хітозанові композиційні матеріали, арабіногалактон;
- деякі синтетичні полімери: полівініловий спирт (ПВС), полімасяна кислота, аліфатичні поліестери, які синтезують полімеризацією мономерів (гліколевої, молочної, масяної кислот, капролактаму).

Нижче наведено схему одержання різних видів біодеградабельних полімерів і композитів:



7.5.1. Синтетичні біодеградабельні полімери

Аналіз літературних джерел останніх років щодо розробки біодеградабельних полімерів свідчить про активний розвиток напрямів, пов'язаних із виробництвом поліестерів на основі гідроксикарбонових кислот. Ще в 1925 році було встановлено, що полігідроксимаєляна кислота є живильною речовиною та середовищем життєдіяльності різноманітних видів мікроорганізмів. Під їх дією полімер на основі гідроксимаєляної кислоти розкладається до CO_2 і води. Поліестери на основі інших гідроксикарбонових кислот – аліфатичні складні речовини, які містять естерні групи в основному чи бічному ланцюгах, – поведуться аналогічно, тобто вони здатні розкладатися у навколишньому середовищі.

Найбільшу зацікавленість викликають не гомополімери, а статистичні та блочні кополімери. Їх одержують методами поліконденсації чи полімеризації з розкриттям циклу або подвійного зв'язку. У випадку поліконденсації

спостерігається чітка тенденція синтезу поліестерів двома методами: гомополіконденсації оксикарбонових кислот і гетерополіконденсації дикарбонових кислот з гліколями.

При гомополіконденсації можуть бути використані молочна і гліколева кислоти або їх суміші, у разі гетерополіконденсації вибір мономерів значно ширший: янтарна, азелаїнова, себацінова, адипінова кислоти; 1,4-циклогександиметанол і багато інших. Всі естери одержують методом високотемпературної поліконденсації в масі у присутності каталізаторів (сполук цинку, титану, мангану, стибію тощо).

Іншим поширеним методом одержання здатних до біорозкладу поліестерів є полімеризація з розкриттям циклу лактидів, циклічних ангідридів з циклічними етерами. Полімеризацію циклічних сполук проводять, як правило, в розчині у присутності каталізаторів (сполук стануму, цинку, алюмінію, калію тощо).

Кополімеризацію вінілових сполук застосовують для одержання полімерів, що містять естерні групи в бічних ланцюгах макромолекули. Іономер вінілацетату використовується досить часто в таких реакціях, оскільки відомо, що одержаний полімер чутливий до чинників навколишнього середовища і швидко розкладається під дією вологи та світла. Одержання таких кополімерів вимагає присутності ініціаторів у розчинах, емульсіях і суспензіях.

Використання мономерних естерів різної будови (аліфатичних, циклічних, ненасичених) дає змогу широко варіювати склад кінцевих продуктів. Так, наприклад, кінцеві ОН-групи полілактиду можна блокувати ненасиченим ізоціанатом і далі проводити полімеризацію за подвійними зв'язками. Можна також вводити вінілову групу в молекулу низькомолекулярного естеру.

Кополіестери, здатні розкладатися у навколишньому середовищі, можна одержати на основі аліфатичних діолів та органічних дикарбонових кислот. Відомо, що їхня схильність до біорозкладу залежить від співвідношення терефталевої та аліфатичної кислот, яке зазвичай становить 30–55%. За тако-

го співвідношення кислотних фрагментів поліестер набуває здатності біорозкладатися та має фізико-механічні показники, які забезпечують його практичне використання.

Серед полімерів, здатних до деструкції у навколишньому середовищі, слід відзначити **поліаміди**, які досліджено майже так само детально, як і поліестери. Поліаміди, що набули широкого вжитку (наприклад, найлон-6), дуже стійкі. Легко деструктують лише ті поліаміди, які містять α -амінооцтову кислоту (гліцин). Тому синтез кополіамідів або одержання поліпептидів на основі α -амінокислот є основним способом розв'язати завдання підвищити біодеструкцію поліамідів. Здебільшого їх одержують методом низькотемпературної поліконденсації в масі.

Нові можливості з одержання здатних до біорозпаду поліамідів відкриває використання похідних маленової кислоти і дикетену.

Перспективним класом біорозкладних полімерів є поліамідоестери: саме в цих полімерах може бути реалізоване необхідне для живлення мікроорганізмів співвідношення карбону й нітрогену. Також запропоновано одержання блок-кополімерів на основі полікапролактону, кополіаміду, кополімерів етилену з акриловою кислотою та поліетеруретанами, які поліпшують механічні властивості композитів. З біодеградабельного поліетераміду, який складається з 30–70% аліфатичних естерних сегментів та 70–30% амідних сегментів, одержували плівку та деякі типи клеїв.

Близькими до поліамідоестерів є **поліуретани**. Їхня сегментована будова відкриває широкі можливості для введення до складу макромолекул зв'язків, які мають підвищену здатність до деструкції під дією світла та води. Швидкість розпаду залежить від хімічної природи і просторової структури поліуретану. Термін деструкції поліуретану можна регулювати зміною вмісту в макромолекулі естерних груп і ліпофільних оксіетиленових ланок, які легко гідролізуються. Так, було розроблено метод одержання еластичних пінополіуретанів взаємодією суміші гідроксилвмісних сполук, кремнійорганічного стабілізатора піноутворення та агента для піноутворення, а як гідроксил-

вмісні сполуки використано суміш оксипропіл- та оксіетилдіолів, тріолів і пентаеритриту, а також азотовмісний олігоестер.

Використання різноманітних хімічних перетворень у полімерах для створення біодеградабельних матеріалів істотно розширює область їх синтезу і модифікації. З'являється можливість хімічної модифікації багатотоннажних полімерів з метою регулювання часу їх використання. Заслужують на увагу методи хімічного перетворення полімерів – обмінні реакції, полімераналогічні перетворення. Головними об'єктами хімічної модифікації є поліестери, які після реакцій переестерифікації набувають властивостей біодеградабельних полімерів.

Полімераналогічні перетворення дають змогу прищеплювати полімери, здатні до біорозкладу, до макромолекул біостійких полімерів. Скажімо, при взаємодії капролактона з бічними ОН-групами кополімеру етилену з вініловим спиртом одержують кополімер, у якому до поліетиленового ланцюга прищеплено полікапролактон; такий продукт є біодеградабельним.

7.5.2. Біодеградабельні композити, що містять синтетичні та природні полімери

Використання сумішей полімерів є визнаним методом одержання різноманітних матеріалів з необхідними властивостями, зокрема для створення композиційних матеріалів з регульованим терміном використання. При створенні сумішей, здатних до біорозкладу, синтетичний полімер змішують з природним або синтетичним полімером, здатним до біодеструкції.

У цьому аспекті цікавою сировиною є **крохмаль** – дешевий і доступний продукт, здатний до біорозкладу.

В останні роки проведено детальне дослідження механізму впливу крохмалю на біорозпад різних композицій, а також вивчено роль компонентів крохмалю (амілози й амілопектину) на цей процес. Біорозклад крохмалевмісних полімерів – це складний процес, у якому суттєву роль відіграють різні фактори, зокрема реакції окиснення. Доведено, що активізація окиснен-

ня, наприклад введення до композиції прискорювачів (неорганічних і органічних солей перехідних металів), прискорює її біорозклад.

Тривалість індукційного періоду біорозкладу визначає товщина виробу та активність мікробіологічного середовища. У глюкозидному ланцюзі крохмалю є три реакційноздатні гідроксильні групи, що дає змогу отримувати його похідні проведенням полімераналогічних перетворень (здебільшого шляхом етерифікації ОН-груп) або введенням до складу макромолекул полісахариду фрагментів іншої хімічної природи (отримання прищеплених кополімерів).

Досліджено суміші поліетилену з крохмалем, а також кополімерів етилену з мономерами акрилового ряду з крохмалем на здатність розкладатися у ґрунті. Показано, що термічне старіння відбувалось упродовж 11 тижнів за температури (80 ± 1) °С у воді і на повітрі. Зміну молекулярної маси і молекулярно-масового розподілу продуктів контролювали за допомогою гель-проникної хроматографії.

Зпатентовано спосіб неперервного одержання біодеградабельного полімеру на основі немодифікованого крохмалю і кополімеру етилену з акриловою кислотою, що містить 8–20% кислоти, лінійного поліетилену низької густини, як добавки – стеарат кальцію і пластифікатор (гліцерин).

Біорозклад одержаних плівок відбувався швидко з виділенням CO_2 , мікробіальної маси та метаболічних продуктів. Біодеградабельні композиції з поліпшеними формувальними характеристиками отримували у розплаві крохмалю, пластифікатора, води, полівінілового спирту, кополімеру етилену з вініловим спиртом, кополімеру вінілацетату з етиленом.

Для одержання сумішевих композицій використовували такі синтетичні полімери – полістирол, поліаміди, поліетилен, поліпропілен, полівінілхлорид, каучуки, блок- і прищеплені кополімери. Як наповнювач застосовували протеїни, крохмаль. Наприклад, композит, що містить 60 мас.% крохмалю і 40 мас.% кополімеру стиролу з малеїновим ангідридом, є добрим живильним середовищем для ґрунтових мікроорганізмів, бактерій і грибів.

Створено водостійкі композиції, без погіршення здатності до біорозкладу, з суміші етерів крохмалю і поліоксіалкіленгліколю, в якому частину поліетиленгліколю замінено на поліоксибутират з ММ 1000–10000. Гідрофільна композиція, що містила крохмаль і кополімер етилену з вініловим спиртом і аліфатичними поліестерами, зберігала свої властивості протягом трьох місяців.

Отже, на першому етапі розвитку біодеградабельних полімерних матеріалів досліджували суміші промислових полімерів лише з крохмалем. Але з часом було доведено, що такі суміші розкладаються не цілком, а лише на невеликі фрагменти. Це спонукало звернути увагу на інші природновідновлювані сполуки.

Особливе місце серед біодеградабельних полімерних матеріалів посідають композити на основі **целюлози та її похідних**. Це пов'язано передусім з її відновлюваністю у природі і здатністю до біодеградації у навколишньому середовищі. З численних функціональних похідних целюлози можна виокремити такі продукти: ацетат целюлози, нітрат целюлози (нітроцелюлоза), ксантат целюлози, карбоксиметилцелюлоза, метилцелюлоза, етилцелюлоза, гідроксіетилцелюлоза. Похідні целюлози використовують уже багато десятиліть. Такі сполуки, як метил- і етилцелюлоза, гідроксіалкіловий етер целюлози, а також продукти, що містять комбінації різних функціональних груп, наприклад, етилгідроксіетил- чи гідроксипропілетилцелюлоза, досі виробляють у величезних об'ємах для різних галузей виробництва. Ці продукти можна умовно назвати «класичними» похідними целюлози. Їхні властивості визначаються передусім типом функціональної групи, значний вплив мають також ступінь функціоналізації або ступінь заміщення і молекулярна маса головного ланцюга.

Скажімо, матеріали на основі триацетату целюлози (ступінь заміщення – три) давно випускає промисловість. Вони не розкладаються бактеріями та грибками, хоча ацетилцелюлозні матеріали здебільшого добре піддаються

переробці. Це пояснюється тим, що бічні естерні групи целюлози блокують проникнення ензимів до молекулярного ланцюга целюлози.

Хоча світове виробництво «класичних» похідних целюлози продовжує зростати, вже є розробки щодо створення нових похідних целюлози і методів їх одержання. Зараз віскозне виробництво поступово відходить на другий план, а основними способами одержання целюлозних матеріалів стають твердофазний процес синтезу на основі прямого розчинення целюлози у N-метилморфолін-N-оксиді (ММО-процес) і розчинення целюлози в сечовині з утворенням карбамату целюлози (карбаматний процес). Проте карбаматний процес наразі не набув значного поширення. Натомість ММО-процес, започаткований 1992 р. у США, дедалі активніше розвивається у багатьох країнах. Скажімо, гідратцелюлоза налічує кілька торгових марок: «*Lyocell*», «*Newcell*», «*Tencel*», «*Orcell*». Найсуттєвішою характеристикою ліоцеллу є його здатність розкладатися в природних умовах протягом 8–15 діб.

Для прискорення біорозкладу плівкових матеріалів для сільського господарства на основі поліетилену, поліпропілену чи поліетилентерефталату в них додають пульпу целюлози. Отримані плівки зберігаються протягом 8–12 тижнів, а потім починають розкладатися. Під час обробки ґрунту рештки плівок діють як розпушувач, поки остаточно не розкладуться. Полімери, синтезовані взаємодією целюлози з епоксидними сполуками й ангідридами дикарбонових кислот, цілковито розкладаються в компості упродовж 4 тижнів. З них виготовляють плівкові вироби, формують одноразовий посуд тощо.

Для поліпшення біодеградабельності в матеріали на основі естерів целюлози вводили поліестери лимонної кислоти або ацетат целюлози, частково переетерифікований 6-гідроксикапроною кислотою. Також одержано біодеградабельний гранульований поліетерамід, який містить 60% полікапролактаму, 20% поліестеру (на основі адипінової кислоти й бутандіолу) і 20% мікрокристалічної целюлози. Розроблено складні біодеградабельні композити з поліпшеними формувальними та експлуатаційними властивостями,

міцністю і твердістю, які містили 60–90% поліалкіленкарбонату, тальк, крохмаль чи целюлозу або їх суміш та інші добавки.

Дедалі більшу увагу привертає проблема використання **хітину й хітозану** як основи для виробництва біодеградабельних матеріалів. Іноді такі матеріали можуть і не мати здатності до біорозкладу в необхідних часових межах. Для прискорення біодеструкції в суміші додають крохмаль або олігосахариди. Так, одержано композиції, які містять хітозан (10–20%) і целюлозу. З них отримували біодеградабельні матеріали з високою міцністю та водостійкістю.

Присутність у хітозані реакційноздатних NH_2 -груп уможливує його хімічне модифікування з метою покращення розчинності у воді, органічних розчинниках. Існують різні методи хімічного модифікування. Найпоширенішою є реакція Шиффа, коли аміногрупи хітозану реагують з альдегідами чи кетонами, з подальшим відновленням подвійного $\text{C}=\text{N}$ -зв'язку борогідридом натрію (NaBH_4). У такий спосіб було синтезовано похідні хітозану з дендримерами. Також синтезовано похідні хітозану за реакцією Міхаеля приєднанням аміногрупи до подвійного зв'язку. На відміну від попередніх реакцій з ізоціанатами, ангідридами, хлорангідридами кислот, які проводили в 1–2% розчині оцтової кислоти, реакцію Міхаеля проводять у 5% розчині LiCl в диметилацетаміді або в суспензії в ДМФА.

7.5.3. Уретанумісні біодеградабельні полімерні композити

Мета новітніх розробок у цьому напрямі полягає в тому, щоб встановити загальні закономірності вибору компонентів і технологічні параметри виготовлення матеріалів, які поєднували б високий рівень експлуатаційних характеристик (міцність, низьку газопроникність, екологічну безпечність, здатність до формування тощо) з біодеградабельністю. Серед шляхів одержання такого типу полімерів може бути створення композитів на основі сегментованого поліуретану й полімерів природного походження – полісахаридів.

ридів. Найдешевшим способом отримання композицій типу «полімер-наповнювач» є пряме змішування компонентів.

Відомі композиції на основі пінополіуретану й біомаси тропічної трави або бамбуку у вигляді волокон завдовжки від 1000 мкм та діаметром від 3 до 20 мкм, целюлози, геміцелюлози у вигляді гетерогенної колоїдної маси, лігніну з невеликими добавками агентів для спінювання. Такі композиції, одержані змішуванням компонентів, можна переробляти традиційними способами.

Також одержано серію біодеградабельних композитів на базі різних складових – аліфатичного поліестеру, ароматичного поліестеру, термопластичного алі-фатичного поліуретану, аліфатичних-ароматичних полікарбонатів, аліфатичних поліетерамідів і добавки 0,1–70% деревного борошна з розміром частинок 0,5 мм, підсушеного до вмісту вологи 0,1%. Синтезовано також блок-полімери з вмістом нітрогену 8,9–9,2% на основі поліуретанів і деревини, які добре розчиняються у ДМФА, ДМСО, ацетоні та бензальдегіді.

Сформовано композиції з використанням сегментованих поліуретанів у неіонній та іонній формах і природного полімеру – крохмалю (натурального, желатинізованого, збагаченого амілозою, термопластичного). Крохмаль у композити додавали на стадії синтезу в кількості від 10 до 60 мас.%. При твердненні композицій на основі поліуретану в неіонній формі у присутності крохмалю утворюються пористі матеріали внаслідок взаємодії молекул води, які завжди містяться в натуральному крохмалі, з ізоціанатом і утворення сечовинних груп. Властивості цих матеріалів залежать від ступеня наповнення системи крохмалем. При наповненні понад 20 мас.% такі композиції погано розчиняються в ДМФА через утворення зшивок за участю молекул води. Використання водних дисперсій поліуретанових іономерів дало змогу одержати монолітні плівки різної жорсткості. Такі матеріали з вмістом крохмалю до 50 мас.% можна розглядати як наповнений природним полімером сегментований поліуретан, а вище – як модифікований поліуретаном природний полімер (крохмаль).

Розроблено водорозчинні полімерні композиції на основі поліуретанового іономеру та природного крохмалю. Одержання полімерних композицій відбувалося за такою схемою: спочатку диспергували в дистильованій воді крохмаль, потім додавали відповідну кількість водного розчину поліуретанового іономеру. Дисперсію перемішували протягом трьох годин при поступовому підвищенні температури до 70 °С. Структурну організацію таких полімерних композицій досліджували методами широко- та малокутового розсіювання рентгенівських променів, температурну поведінку композитів – методом диференціальної сканувальної калориметрії. Встановлено, що фізична міжмолекулярна взаємодія за участю полярних груп крохмалю та іонних груп поліуретанового іономеру проявляються у зміні мікрогетерогенної структури композитів.

Методом реакційного формування отримано полімерні композиційні матеріали, в яких полімерною матрицею є уретанвмісний полімер на основі олігоокситетраметиленгліколю, ізомерів толуїлендіізоціанату та 1,4-бутандіолу за мольного співвідношення компонентів 1:2:1, а наповнювачем – мікрокристалічна целюлоза. Композити зі вмістом 5–40 мас.% целюлози отримували в гетерогенних умовах за відсутності розчинника при 90 °С. Встановлено, що при наповненні до 20 мас.% спостерігається найкраща сумісність компонентів системи за рахунок міжмолекулярної фізичної взаємодії. Отримані композиції здатні до деструкції у навколишньому середовищі.

Введення целюлози (20 мас.%) у розчини поліестеруретану на основі олігоестеру, 4,4'-дифенілметандіізоціанату та етиленгліколю призводить до утворення мікропористих плівок з високими паропроникненням, гігроскопічністю, фізико-механічними властивостями.

Синтезовано біодеградабельний поліуретан на основі молочної кислоти. На першій стадії процесу полімеризували молочну кислоту і одержували олігомер з молекулярною масою 500–1000. Отриманий олігомер з вільними ОН- чи СООН-групами кополімеризували з ізоціанатом (ТДІ, ГМДІ, ДФМДІ)

за температури від 20 до 50 °С. Реакцію кополімеризації проводили без каталізатора чи в присутності октоату стануму. Отриманий поліуретан досить швидко розкладається у довкіллі.

Для модифікації еластичних пінополіуретанів у реакційну масу вводили біоматеріали від 10 до 400 мас.% – соєвий білок, волокна сої, кукурудзяний крохмаль. Зазначені продукти містять активні групи, здатні реагувати з ізоціанатами.

Вивчено біорозклад джутової тканини, яку обробляли олігомерним уретанакрилатом, отвердненим УФ-опроміненням. Досліджено залежність фізико-механічних характеристик від погодних умов і типу ґрунту.

Показано можливість синтезу полімерів на основі похідних целюлози з уретановими фрагментами в ланцюзі. За відносно низької температури досить швидко відбувається реакція уретаноутворення між арильним діізоціанатом і етером целюлози. Спостерігається суттєва різниця у механізмі (внутрішньоланцюговий чи міжланцюговий) поліприєднання діізоціанатних фрагментів до макроланцюга целюлози. Це зумовило відмінність упаковки макромолекул одержаних полімерів і, отже, їхніх структури, теплофізичних і термомеханічних властивостей. Досліджено вплив гнучкої складової на структуру та фізико-хімічні властивості кополімерів на основі ізоціанатного форполімеру та етилового етеру целюлози. Встановлено, що уретанумісний фрагмент ініціює процеси кристалізації етеру целюлози шляхом структурної пластифікації.

Одержано композити на основі ізоціанатного форполімеру (полікапролактондіол : толуїлендіізоціанат, мольне співвідношення 1:2) зі вмістом етиллоксіетилцелюлози від 0,5 до 75 масових часток. Реакційне формування композитів проводили в гетерогенних умовах за відсутності розчинника при 90 °С упродовж 5 годин. Встановлено залежність структурних характеристик композитів від їхнього складу: так, при вмісті 25 мас.% похідної целюлози в композиті спостерігається сумісність компонентів за рахунок як хімічних,

так і фізичних зв'язків. При більшому наповненні відбувається виділення целюлози в окрему фазу, що позначається на властивостях композитів.

Створено композиції на основі взаємопроникних сіток поліуретанів, хітозану й целюлози. Термостабільність цих матеріалів значно вища, ніж вихідного поліуретану, що підтверджено даними термогравіметричного та диференціального термічного аналізу. Температура склування одержаних композицій вища на 18 °С, а енергія активації – на 12,8 кДж/моль порівняно з вихідним поліуретаном.

7.6. Значення біодеградабельних полімерних матеріалів

Таким чином, вирішення екологічних проблем при розробленні полімерних матеріалів має надзвичайну актуальність, а дефіцит хімічної сировини і неухильне вичерпання світових запасів нафти й газу привертає увагу науковців до сировини, одержуваної з природновідновлюваних джерел: крохмалю, целюлози, лігніну, хітозану, відходів сільського господарства.

На прикладі багатьох класів карбо- і гетероланцюгових високомолекулярних сполук показано, що на біодеградабельність полімерних матеріалів впливають різноманітні фізико-хімічні властивості полімерів. Так, зі зменшенням молекулярної маси полімерів їхня здатність до біорозкладу зростає. Іншою характеристикою полімерів, яка впливає на біодеградабельність, є ступінь кристалічності. Встановлено, що аморфні полімери розкладаються краще, ніж кристалічні й напівкристалічні. Зменшити кристалічність матеріалу можна шляхом переходу від гомополімерів до кополімерів і від регулярної до статистичної будови макроланцюгів.

Ймовірність появи колоній бактерій на поверхні плівки і, отже, перебіг деструкції визначається надмолекулярною структурою полімеру. З нечисленних даних про вплив конфігурації макромолекул на їхню здатність до біорозкладу важко зробити однозначний висновок, але можна припустити,

що розгалуженість полімерного ланцюга зменшує здатність його до кристалізації, а це, своєю чергою, підвищує біодеградабельність.

Важливо підкреслити, що регулювання складу та мікроструктури кополімерів дає змогу впливати не лише на їхні фізико-механічні властивості, а й на біостійкість. Так, наприклад, блок-кополімери, одержані на основі лактиду і пропіленгліколю, не тільки мають високу гнучкість, а й легко гідролізуються. Введення в полімери різноманітних добавок-модифікаторів може помітно вплинути на їхню здатність протистояти дії факторів навколишнього середовища. Так, естерні пластифікатори прискорюють біодеструкцію полівінілхлориду, проте погана дифузія їх до поверхні зводить цей вплив до мінімуму. На відміну від світлостабілізаторів, добавки світлочутливих фуранових циклів, які стимулюють фотохімічне окиснення, посилюють біорозклад.

При розробленні біодеградабельних полімерів слід брати до уваги такі фактори: хімічні зв'язки в полімерах і в природних сполуках типу білків, ліпідів, полісахаридів повинні бути аналогічними (із синтетичних полімерів цій вимозі відповідають складні поліестери, поліаміди, поліуретани); полімери мають бути гідрофільними і здатними до гідролізу, а продукти гідролізу, які є живильним середовищем для мікроорганізмів – нешкідливими для довкілля.

Питання для самоконтролю

1. У чому полягає актуальність проблеми захисту довкілля від полімерних відходів? Які ви знаєте традиційні способи утилізації використаних полімерних матеріалів?
2. Що таке деструкція полімерів? Назвіть механізми, за якими класифікують процеси деструкції.
3. Перелічіть чинники впливу на деструкцію полімерних матеріалів.
4. Що таке біодеструкція? Назвіть чинники, що спричинюють біодеструкцію.

5. Наведіть різні методи дослідження біодеструкції і порівняйте їхню ефективність.
6. Що таке біодеградабельний полімерний матеріал (БПМ)? Яким стандартам має відповідати БПМ?
7. Назвіть основні принципи створення БПМ.
8. Як будова макромолекул впливає на деградацію полімерів у довкіллі? Відповідь обґрунтуйте.
9. Які ви знаєте чинники впливу на біодеградабельність полімерних матеріалів?
10. Що таке синтетичний БПМ? Які класи синтетичних біодеградабельних полімерів ви знаєте?
11. Які є способи синтезу біодеградабельних полімерів?
12. Наведіть приклади реакцій, за якими отримують синтетичні БПМ. Порівняйте вплив різних складових на біодеградабельність продуктів реакцій.
13. Що таке біодеградабельні композити? За яким принципом створюють біодеградабельні композити?
14. Наведіть приклади біодеградабельних композитів. Проаналізуйте їхній склад.
15. Для різних біодеградабельних композитів порівняйте властивості, залежні від полімерної складової.
16. Порівняйте ефективність застосування різних природновідновлюваних компонентів у складі біорозкладних сумішей. Відповідь обґрунтуйте.
17. У чому полягає доцільність застосування класу уретанумісних сполук для створення БПМ?

ЛІТЕРАТУРА

1. Бартнев Г.М., Зеленеv Ю.В. Курс физики полимеров. – М.: Химия, 1976. – 288с.
2. Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ениколопан Н.С. Кинетика полимеризационных процессов. – М.: Химия, 1978. – 320с.
3. Билибин А.Ю., Зорин И.М. Деструкция полимеров, ее роль в природе и современных медицинских технологиях // Успехи химии. – 2006. – Т. 75, № 2. – С. 151–165.
4. Васнев В.А. Биоразлагаемые полимеры // Высокомолекулярные соединения, серия Б. – 1997. – 39, № 12. – С. 2073–2086.
5. Виноградова С.В., Васнев В.А. Поликонденсационные процессы и полимеры. – М.: Наука, 2000. – 373с.
6. Гетьманчук Ю.П. Полімерна хімія. Частина 1. Радикальна полімеризація. – К.: ВУ «Київський університет», 1999. - 143с.
7. Гетьманчук Ю.П. Полімерна хімія. Частина 2. Йонна полімеризація. – К.: ВУ «Київський університет», 2002. – 160с.
8. Гетьманчук Ю.П. Полімерна хімія. Частина 3. Поліконденсація. – К.: ВПЦ «Київський університет», 2002. – 168с.
9. Гетьманчук Ю.П. Полімерна хімія : підручник для вузів. – К.: ВПЦ «Київський університет», 2008 . – 456с.
10. Гетьманчук Ю.П., Братичак М.М. Хімія високомолекулярних сполук. Підручник.-Львів: В-во Львівської політехніки, 2008. – 460с.
11. Дженкинс А., Ледвис А. Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров. – М.: Мир, 1977. – 645с.
12. Керча Ю.Ю. Физическая химия полиуретанов. – К.: Наукова думка, 1979. – 244с.
13. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения: Учебник для вузов по спец. «Химическая технология высокомолекулярных соединений». – М.: Высш. шк., 1992. – 512с.

14. Кузнецов В.И. Г. Штаудингер: основополагающие начала химии высокомолекулярных соединений // Химия в школе. – 2002. – №8. – С. 89-91.
15. Кулезнев, В.Н., Шершнева В.А. Физика и химия полимеров. – М.: Высшая школа, 1988. – 313с.
16. Куренков В.Ф. Химия высокомолекулярных соединений: Конспект лекций. – Казань: Издательство – Редакция “Бутлеровские сообщения”, 2004. – 146с.
17. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. – К.: Наукова думка, 1977. – 304с.
18. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. – К.: Наукова думка, 1980. – 260с.
19. Липатов Ю.С. Коллоидная химия полимеров. – К.: Наукова думка, 1984. – 344с.
20. Лосев И.П., Тростянская Е.Б. Химия синтетических полимеров. – М.: Химия, 1964. – 640с.
21. Максимов О.С., Шевчук Т.О. Історія хімії. – Мелітополь: Люкс, 2010. – 288с.
22. Мищук Е. А. Полимерные системы на основе иономерных полиуретанов и природных соединений, способные деградировать под влиянием фактором окружающей среды – Диссертационная работа на соискание ученой степени канд. хим. наук – Киев. – 2011. – 148с.
23. Нижник В.В., Нижник Т.Ю. Фізична хімія полімерів. К.: Фітосоціоцентр, 2009. – 424с.
24. Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. – М.: Химия, 1964. – 784с.
25. Омельченко С.И. Сложные олигоэферы и полимеры на их основе. – К.: Наукова думка, 1976. – 215 с.
26. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. – М.: Мир, 1974. – 614с.
27. Платэ Н.А., Литманович А.Д., Ноа О.В. Макромолекулярные реакции. – М. Химия, 1977. – 256с.

28. Привалко В. П. Молекулярное строение и свойства полимеров. – Ленинград: Химия, 1986. – 240с.
29. Рябов С.В., Керча Ю.Ю., Котельникова Н.Е., Гайдук Р.Л., Штомпель В.И., Косенко Л.А., Яковенко А.Г., Кобрин Л.В. Биodeградируемые полимерные композиты на основе полиуретана и микрокристаллической целлюлозы // Высокомолекулярные соединения, серия А. – 2001. – 43, № 12. – С. 2128–2134.
30. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: учебное пособие для вузов. – М.-Н.Новгород: Изд. Центр «Академия», 2003. – 368с.
31. Стrepихеев А.А., Деревицкая В.А., Слонимский Г.Л. Основы химии высокомолекулярных соединений. – М.: Химия, 1967. – 514с.
32. Тагер А.А. Физико-химия полимеров – М.: Научный мир, 2007. – 576с.
33. Федтке М. Химические реакции полимеров. – М.: Химия, 1990. – 152с.
34. Штомпель В.І., Рябов С.В., Яковенко О.Г., Лаптії С.В., Кобріна Л.В., Керча Ю.Ю. Структурні особливості полімерних композитів на основі сегментованого поліуретану та целюлози // Композиційні полімерні матеріали – 2000. – 22, №2. – С.127–130.
35. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. – М.: Высшая школа, 1981. – 656с.
36. Edward S. Wilks. Рекомендации ИЮПАК по номенклатуре макромолекул (полимеров) // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2008. – Т.50. – №10. – С.1842-1859.
37. Siracusa V., Rocculi P. et al. Biodegradable polymers for food packaging: a review // Trends in Food Science & Technology. – 2008, N19. – P. 634–643.

Хорошилова Таміла Іванівна
Хромишев Віталій Олександрович
Рябов Сергій Володимирович

ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНІ СПОЛУКИ

ПІДРУЧНИК

Підписано до друку 02.140.2013 р. Формат 60x84/16. Папір офсетний.
Друк цифровий. Гарнітура Times New Roman.
Ум. друк. акр. 10,35. Тираж 300 примірників. Замовлення № 795.

Видавець

Мелітопольський державний педагогічний університет
імені Богдана Хмельницького

Адреса: 72312, м. Мелітополь, вул. Леніна, 20

Тел. (0619) 44 04 64

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до
Державного реєстру видавців, виробників і розповсюджувачів видавничої продукції
від 16.05.2012 р. серія ДК № 4324

Надруковано ФО-П Однорог Т.В.

72313, м. Мелітополь, вул. Героїв Сталінграду, 3а

Тел. (067) 61 20 700

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до
Державного реєстру видавців, виробників і розповсюджувачів видавничої продукції
від 29.01.2013 р. серія ДК № 4477