

В. А. Полуэктова, Н. А. Шаповалов

ВВЕДЕНИЕ В ПРОФЕССИЮ

Технология и переработка полимеров

Учебно-практическое пособие



Белгород
2017

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Белгородский государственный технологический университет
им. В. Г. Шухова

В. А. Полуэктова, Н. А. Шаповалов

ВВЕДЕНИЕ В ПРОФЕССИЮ

Технология и переработка полимеров

*Утверждено ученым советом университета
в качестве учебно-практического пособия для студентов очной формы
обучения направления 18.03.01 – Химическая технология
профиля «Технология и переработка полимеров»*

Белгород
2017

УДК 658.562

ББК 30.6

П53

Р е ц е н з е н т ы:

Кандидат химических наук, доцент Белгородского государственного
национального исследовательского университета (НИУ «БелГУ»)

Л.А. Дейнека

Доктор технических наук, профессор Белгородского государственного
технологического университета им. В.Г. Шухова

Г.И. Тарасова

Полуэктова, В. А.

П53 Введение в профессию. Технология и переработка полимеров:
учебно-практическое пособие / В. А. Полуэктова,
Н. А. Шаповалов – Белгород: Изд-во БГТУ, 2017. – 98 с.

В учебном пособии рассматриваются вопросы создания полимерных материалов и их роль в нашей жизни, классификации и свойства полимеров, первоначальным знания о науке и технологии получения полимеров, методы переработки полимерных материалов. В пособии предложены тематики практических (семинарских) занятий и вопросы для самоподготовки к коллоквиумам и зачету по дисциплине «Введение в профессию».

Пособие предназначено, прежде всего, для тех, кто выбрал или собирается выбрать направление обучения 18.03.01 – Химическая технология профиля «Технология и переработка полимеров», а также для тех, кто имеет дело с полимерными материалами и кому необходимы первичные знания о них.

Данное издание публикуется в авторской редакции.

УДК 658.562

ББК 30.6

© Белгородский государственный
технологический университет
(БГТУ) им. В.Г. Шухова, 2017

ВВЕДЕНИЕ

Учебно-практическое пособие, предназначено для тех, кто выбрал или собирается выбрать профессию химика-полимерщика. Чтобы стать профессионалом в области химической технологии по выбранному профилю, необходимо обогатить свою память целым комплексом знаний и умений по разным дисциплинам в объеме, необходимом для решения производственных, проектно-конструкторских и научно-исследовательских задач. Помимо профессиональных знаний, современный специалист должен непрерывно пополнять знания, расширять культурный кругозор, уметь на практике применять полученные знания, владеть методами управления трудовым коллективом и т. д.

Уместно напомнить, что *студент* в переводе с латинского означает *усердно работающий, занимающийся*, т.е. овладевающий знаниями. Главная обязанность в жизни студента – учиться, развивать свой интеллект, расти духовно, нравственно, физически. Необходимо, чтобы знания, приобретаемые студентом в университете, стали его личной точкой зрения, глубоким убеждением специалиста высокой квалификации. Для тех, кто встал на путь получения знаний в области химической технологии, девизом должны стать слова: «Если я знаю, что знаю мало, я добьюсь того, чтобы знать больше» (В. Ульянов).

В пособие студенту даются первоначальные знания о науке технологии полимеров, на которой держится любой технологический процесс.

ГЛАВА 1. ПРОФИЛЬ «ТЕХНОЛОГИЯ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ»

1.1. Область профессиональной деятельности выпускника

Области, в которых выпускники, освоившие программу бакалавриата, могут осуществлять профессиональную деятельность следующие:

- химическое, химико-технологическое производство, а также сфера производства химических веществ;
- производства лекарственных средств и материалов медицинского назначения;
- производства резиновых и пластмассовых изделий;
- производства химических волокон, лаков и красок.

Выпускник направления «Химическая технология» может осуществлять профессиональную деятельность на промышленных предприятиях различных форм собственности и в научно-исследовательских организациях, занимающихся исследованием, производством и эксплуатацией материалов и изделий по выбранному профилю.

1.2. Объекты профессиональной деятельности выпускника

Объектами профессиональной деятельности бакалавров являются:

- химические вещества, полимерные материалы и изделия на их основе.
- методы и приборы определения состава и свойств веществ и материалов;
- оборудование, технологические процессы и промышленные системы получения веществ, материалов, изделий, а также системы управления ими и регулирования;
- методы и средства оценки состояния окружающей среды и защиты ее от влияния промышленного производства.

1.3. Виды профессиональной деятельности выпускника

Видами профессиональной деятельности выпускника являются:

- производственно-технологическая;
- организационно-управленческая;
- научно-исследовательская;
- проектная.

1.4. Задачи профессиональной деятельности выпускника

а) Производственно-технологическая деятельность

- организация рабочих мест, их техническое оснащение, размещение технологического оборудования;
- организация входного контроля сырья и материалов;
- контроль за соблюдением технологической дисциплины;
- контроль качества выпускаемой продукции с использованием типовых методов;
- исследование причин брака в производстве и разработка мероприятий по его предупреждению и устранению;
- участие в работах по доводке и освоению технологических процессов в ходе подготовки производства новой продукции;

- проверка технического состояния и остаточного ресурса оборудования, организация профилактических осмотров и текущего ремонта;

- приемка и освоение вводимого оборудования;

- составление заявок на оборудование и запасные части, подготовка технической документации на ремонт;

- б) Научно-исследовательская деятельность*

- изучение научно-технической информации, отечественного и зарубежного опыта по тематике исследования;

- математическое моделирование процессов и объектов на базе стандартных пакетов автоматизированного проектирования и исследований;

- проведение экспериментов по заданной методике, составление описания проводимых исследований и анализ их результатов;

- подготовка данных для составления обзоров, отчетов и научных публикаций;

- составление отчета по выполненному заданию, участие во внедрении результатов исследований и разработок;

- проведение мероприятий по защите объектов интеллектуальной собственности и результатов исследований и разработок как коммерческой тайны предприятия;

- в) Организационно-управленческая деятельность*

- составление технической документации (графиков работ, инструкций, планов, смет, заявок на материалы, оборудование и т.п.), а также установленной отчетности по утвержденным формам;

- выполнение работ по стандартизации и подготовке к сертификации технических средств, систем, процессов, оборудования и материалов;

- организация работы коллектива в условиях действующего производства;

- планирование работы персонала и фондов оплаты труда;

- подготовка исходных данных для выбора и обоснования научно-технических и организационных решений на основе экономического анализа;

- подготовка документации для создания системы менеджмента качества предприятия;

- проведение организационно-плановых расчетов по созданию (реорганизации) производственных участков;

- разработка оперативных планов работы первичных производственных подразделений;

- проведение анализа затрат и результатов деятельности

производственных подразделений;

– планирование и выполнение мероприятий по предупреждению производственного травматизма, профессиональных заболеваний и экологических нарушений;

2) *Проектная деятельность*

– сбор и анализ информационных исходных данных для проектирования технологических процессов и установок;

– расчет и проектирование отдельных стадий технологического процесса в соответствии с техническим заданием с использованием стандартных средств автоматизации проектирования;

– участие в разработке проектной и рабочей технической документации;

– контроль соответствия разрабатываемых проектов и технической документации стандартам, техническим условиям и другим нормативным документам.

Начальное знакомство с основами науки, достижения которой обеспечивают получение, переработку и применение полимерных материалов, состоится в курсе «Химия и физика полимеров».

Химия полимеров разрабатывает методы синтеза новых полимерных соединений, изучает механизмы и скорости образования макромолекул. Без знания основ химии полимеров невозможно регулировать и управлять технологическими процессами во всех отраслях промышленности, производящей и потребляющей полимеры.

Синтез полимеров является одной из стадий технологических процессов, которые проходит полимер для превращения в нужное изделие. Однако чтобы от синтезированных полимеров прийти к определенным изделиям, создание которых является конечной целью производства, необходимо решить ряд сложных технологических задач. Решение этих задач требует знания основ физики и физикохимии полимеров, знания их физических и физико-химических свойств в широком диапазоне различных внешних воздействий. Изучение особенностей и специфики поведения высокомолекулярных соединений является основной задачей физики полимеров.

Другой специальной дисциплиной является «Технология переработки полимеров». В этой дисциплине особое внимание уделено типовым промышленным способам получения (полимеризации и поликонденсации), а также технологии переработки полимерных материалов, свойствам и применению их в различных областях техники, быта и т. д. Освещаются научные основы синтеза полимерных материалов, современные направления исследований в химии и физике полимеров, технологии, а также основные принципы разработки

безотходных производств и охраны окружающей среды на предприятиях полимерной химии.

Любой специалист, работающий в области синтеза, технологии, переработки полимерных материалов должен знать методологию разработки технологического процесса синтеза полимерных материалов. Эмпирически сложившаяся методология создания таких процессов включает последовательное выполнение работ на разных этапах. Разработка начинается с поисковых лабораторных исследований, проектирования одной или нескольких пилотных установок; их эксплуатации и выдачи исходных данных для проектирования укрупненного производства. В эту последовательность вписываются этапы создания опытных партий полимеров, их испытаний и оценки потребителя; разработка методик анализа, конструирование и испытание аппаратов и машин; технологические расчеты, экономический анализ и т. п.

ГЛАВА 2. ВВЕДЕНИЕ В МИР ПОЛИМЕРОВ

2.1. Состояние производства полимеров и материалов на их основе

Важнейшим показателем уровня развития промышленности является обеспеченность продукцией на душу населения. Потребление пластмасс и синтетических смол на душу населения в 2014 составлял в Европе 74 кг/чел., в России 42 кг/чел, что составило –43% от Европы.

Из общего объема производства полимерных материалов в развитых странах 70-85% приходится на *термопласты* и 15-30% – на *реактопласты*.

Объем мирового производства термопластичных полимерных материалов в 2015 году составил ~260 млн. т. (рис.1).

По общему объему производства материалы на основе ВМС превосходят объем производства черных металлов.

Объемы производства полимерных материалов убывают в следующем порядке:

- Полиолефины (полиэтилен ПЭ, полипропилен ПП, их сополимеры);
- Поливинилхлорид и его сополимеры;
- Полистирол и его сополимеры;
- Фенопласты (в том числе фенолоформальдегидные смолы);
- Аминопласты (в том числе карбамидоформальдегидные смолы);

- Полиуретаны, в т.ч. пенополиуретаны;
- Алкидные смолы (глифталы и пентафталы);
- Полиэфиры сложные и ненасыщенные;
- Полиметилметакрилат и СПЛ акриловых эфиров;
- Пластмассы на основе эфиров целлюлозы;
- Прочие полимеры и олигомеры.

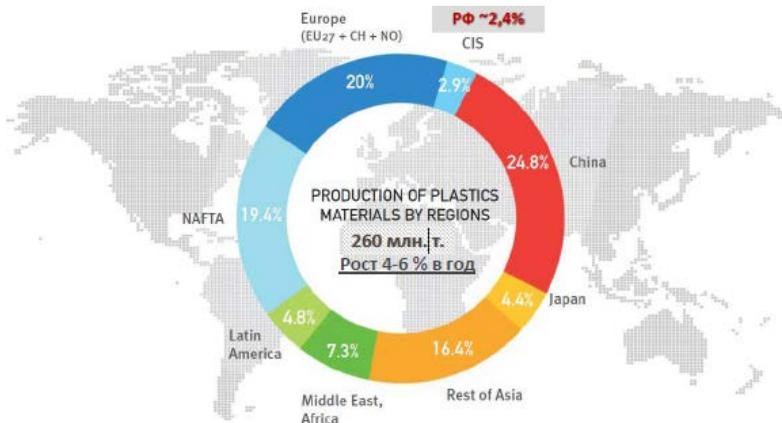


Рис. 1. Объем мирового производства термопластичных полимерных материалов (2015г)

В России структура производства основных полимеров сложилась следующая (рис. 2):

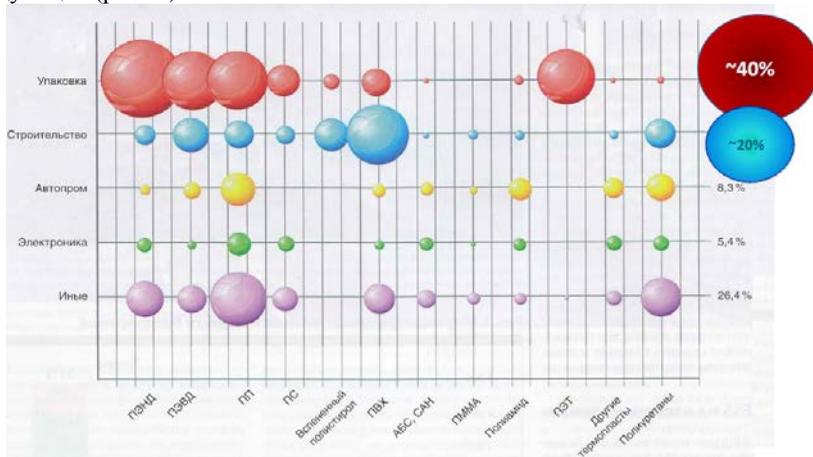


Рис. 2. Основные области применения полимерных материалов

Производство полимеров растет ежегодно, но, к сожалению, растут и отходы потребления полимеров. Например, в Западной Европе они составляют ~ 22,4 млн т/год, но в среднем 53% этих отходов в Европе перерабатывается. В частности, в Германии перерабатывают 76% отходов, а в Великобритании – 28% отходов.

С учетом свойств полимеров, а также в соответствии с целевым (функциональным) назначением все полимерные материалы в настоящее время эксплуатируют в основном в 5-х направлениях:

- в качестве конструкционных пластиков, выдерживающих большие механические нагрузки;
- в качестве эластомеров, способных легко и обратимо деформироваться;
- в виде волокон, нитей и изделий на их основе (ткани, канаты, сети и т.д.)
- в качестве клеевых, лакокрасочных и других защитных и декоративных покрытий;
- для изготовления полимерных композиционных материалов.

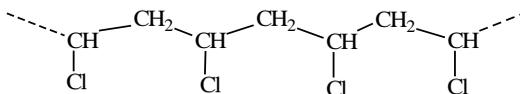
2.2. Основные понятия и определения в области химии и физики полимеров

Высокомолекулярные соединения (ВМС) – это вещества, состоящие из молекул больших размеров и большой молекулярной массы. Масса молекул ВМС может достигать нескольких миллионов г/моль (или относительных углеродных единиц у.е.).

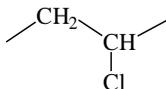
Комиссия по номенклатуре полимеров Международного союза по теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) рекомендует следующее определение полимера.

Полимер (П) – это вещество, состоящее из множества молекул большой молекулярной массы одинаковой химической природы. Каждая молекула полимера построена из многократно повторяющихся атомов или групп атомов (называемых составными звеньями), соединенных между собой химическими связями. Количество составных звеньев в молекулах полимеров таково (настолько велико), что формируется в целом комплекс свойств, который практически не изменяется при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев.

Например, молекулы поливинилхлорида (ПВХ) имеют следующее строение



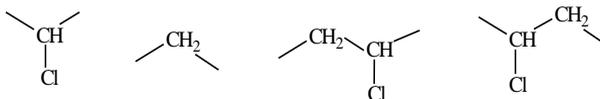
и содержат огромное количество многократно повторяющихся групп атомов



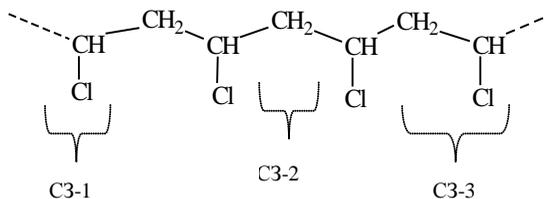
В составе молекул полимеров следует различать *составные звенья* (СЗ) и *составные повторяющиеся звенья* (СПЗ).

Составные звенья (СЗ) – это все возможные фрагменты, т.е. атомы или группы атомов, которые входят в состав цепи и многократно повторяются в ней.

В частности, в цепи молекулы поливинилхлорида составными звеньями являются следующие группы атомов, представленные ниже:



Однако полностью отразить химическую природу данного полимера и описать структуру полимерной цепи можно только путем повторения звеньев типа СЗ-3



Такие звенья называют *составными повторяющимися звеньями* (СПЗ).

Таким образом, **составное повторяющееся звено (СПЗ)** – это наименьшее из возможных составных звеньев, которое многократно повторяется в цепи молекулы полимера и с помощью которого можно полностью описать строение регулярного полимера.

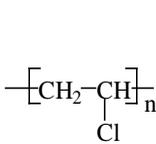
Масса молекул различных полимеров колеблется в пределах от 10^4 до 10^6 относительных углеродных единиц (у.е.). В частности, у наиболее крупнотоннажных полимеров она равна значениям в табл. 1.

Таблица 1

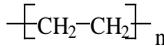
Масса молекул различных полимеров

Полимер	Полиэтилен (ПЭ)	Поливинилхлорид (ПВХ)	Полистирол (ПС)
Молекулярная масса, у.е.	30÷500 тыс	40 ÷150 тыс.	70 ÷100 тыс.

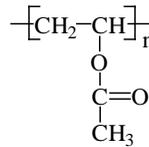
Принципиальную структуру полимеров чаще всего изображают путем заключения повторяющейся группы атомов (СПЗ) в квадратные скобки:



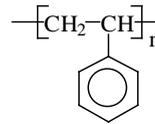
Поливинилхлорид



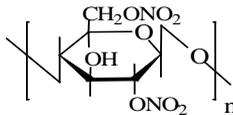
Полиэтилен



Поливинилацетат

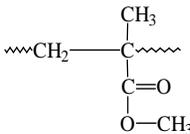


Полистирол

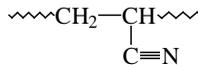


Динитроцеллюлоза

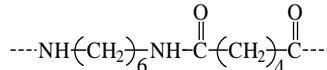
или путем указания ветвей цепи по обе стороны от СПЗ:



Полиметилметакрилат



Полиакрилонитрил



Полиамид ПА-66

Индекс **n** после квадратных скобок отражает количество СПЗ в молекулах полимера и называется **степенью полимеризации**.

Отличительная особенность полимеров в том, что в ходе синтеза вследствие различных реакций обрыва и передачи цепи, получаются молекулы разной длины и разной молекулярной массы. Поэтому, характеризуя полимер, всегда имеют в виду усредненную молекулярную массу **MM** и усредненную степень полимеризации **n**. Эти показатели связаны между собой соотношением

$$\overline{MM} = \bar{n} \cdot M_{\text{СПЗ}},$$

где $M_{\text{СПЗ}}$ – молекулярная масса составного повторяющегося звена.

Помимо полимеров, большое практическое значение имеют вещества, называемые олигомерами.

Олигомер (О) – это вещество, состоящее из смеси молекул индивидуальных соединений одинаковой химической природы и невысокой молекулярной массы. Каждая молекула олигомера содержит *небольшое* количество повторяющихся атомов или групп атомов, т.е. составных звеньев. В отличие от полимеров, количество составных звеньев (СЗ) таково, что при добавлении или удалении одного или нескольких СЗ, комплекс физических свойств олигомера заметно изменяется.

Олигомеры – это промежуточные соединения между группой низкомолекулярных веществ (НМС) и группой высокомолекулярных соединений (ВМС).

Четкой границы между НМС и олигомерами, а также между олигомерами и полимерами нет, но обычно молекулярная масса (ММ), их такова (в г/моль или в относительных углеродных единицах, у.е.):

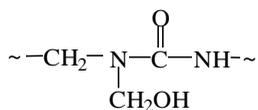
– у НМС	- $10^1 \div 10^2$
– у олигомеров	- $10^2 \div 10^3$
– у полимеров	- $5 \cdot 10^3 < ММ \leq 10^6$

Жидкие или пастообразные термореактивные олигомеры, обычно обладающие клеящими свойствами и способные при переработке превращаться в твердые, неплавкие и нерастворимые продукты, в настоящее время называют **синтетическими смолами**.

Обычно при значении степени полимеризации $n > 100$ олигомер приобретает свойства, характерные для высокомолекулярного полимера.

Типичными представителями олигомеров (смол) являются:

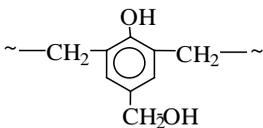
- Карбамидоформальдегдные олигомеры (смолы) (КФО, КФС)



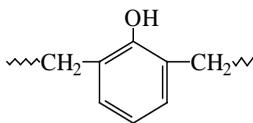
Их молекулярная масса составляет от 200 до 400 у.е.

- Фенолформальдегидные олигомеры ФФО (смолы) (ФФО, ФФС)

Фенолформальдегидные олигомеры получают в промышленности резольного и новолачного типа.



Фрагмент резольного ФФО
разветвленной структуры



Фрагмент линейного
новолачного ФФО

Молекулярная масса ФФО выше, чем у КФО и колеблется от 400 до 1000 у.е.

По своему происхождению (способу образования) все полимеры подразделяются на:

- Природные
- Искусственные
- Синтетические.

Природные полимеры образуются независимо от деятельности человека в результате реакций фото- и биосинтеза под влиянием УФ-лучей и ферментов (коэнзимов) из простейших соединений, таких как углекислый газ, вода, аммиак и др.

Самыми распространенными природными полимерами являются компоненты древесины: целлюлоза, лигнин, гемицеллюлозы, а также крахмал, белки (казеин, глобулин, инсулин, лецитин, альбумин), натуральный каучук (полиизопреновый), полиоксид кремния $(\text{SiO}_2)_n$, полиоксид алюминия, алюмосиликаты, входящие в глинистые материалы, графит, алмаз, красный фосфор и др.

Искусственные полимеры получают на основе природных путем их химической модификации (обработкой кислотами, спиртами, щелочами, ангидридами кислот, солями и др. соединениями). К искусственным полимерам относятся все производные целлюлозы: нитроцеллюлоза (коллоксилины и пироксилин), метилцеллюлоза-, этилцеллюлоза-, карбоксиметилцеллюлоза, ацетаты целлюлозы, гидратцеллюлоза и др.

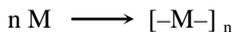
Большая часть эксплуатируемых в настоящее время полимеров являются синтетическими.

Синтетические полимеры получают различными методами синтеза из простейших низкомолекулярных соединений, которые называются мономерами.

Мономер – это низкомолекулярное вещество, состоящее из таких молекул, каждая из которых способна многократно соединиться друг с другом в результате химических реакций синтеза и вследствие этого

способна образовывать одно или несколько составных звеньев в молекулах образующегося полимера.

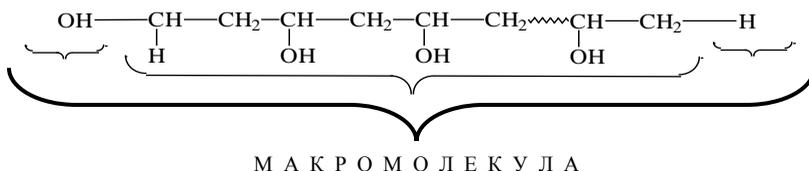
Схематично процесс превращения большого количества молекул мономера в длинные молекулы полимера представляют следующим образом:



Превращение молекул мономера этилена в длинные молекулы полиэтилена можно представить так



Большие молекулы полимеров, состоящие из множества повторяющихся структурных звеньев, называются макромолекулами



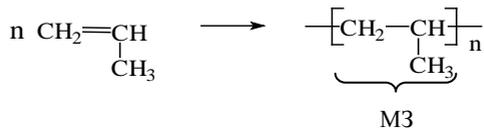
В структуру макромолекул полимеров входят все *составные повторяющиеся звенья и концевые группы*.

Не все низкомолекулярные соединения могут являться мономерами и образовывать макромолекулы полимеров. Мономерами служат следующие классы низкомолекулярных соединений (табл. 2):

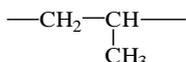
- *НМС с ненасыщенными связями* (виниловые, диеновые мономеры, альдегиды, нитрилы и др.). Ненасыщенные связи таких соединений раскрываются в процессе реакций синтеза; за счет этого молекулы исходных мономеров соединяются друг с другом.
- *Циклические соединения*. В ходе реакций синтеза происходит разрыв слабых связей в циклах, раскрытие циклов и соединение развернутых фрагментов с образованием макромолекул полимеров.
- *НМС с двумя и более реакционными центрами* (или функциональными группами). При химическом взаимодействии реакционных центров (функциональных групп) между собой происходит постепенное ступенчатое наращивание длины и молекулярной массы продуктов реакции и образование в конечном итоге молекул олигомеров или полимеров.

Наибольшее составное звено, которое образует одна молекула мономера в цепи макромолекулы полимера в процессе его получения, называется **мономерное звено (МЗ)**.

Например, в ходе соединения между собой молекул мономера пропилена (1-метил этилена) получается полимер полипропилен (ПП):

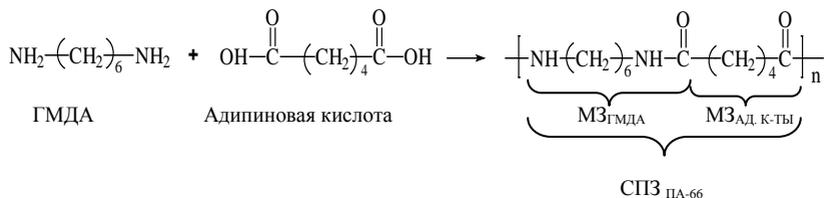


Мономерное звено, образованное одной молекулой мономера пропилена в макромолекуле полипропилена имеет вид



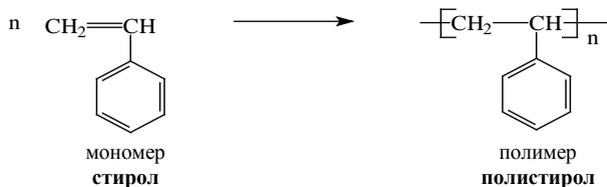
Если полимер получают из двух (или более) типов мономеров, то тогда в составное повторяющееся звено СПЗ регулярного полимера входят мономерные звенья участвующих мономеров: $\text{СПЗ} = \text{МЗ}_1 + \text{МЗ}_2$.

Например, СПЗ полиамида-66 состоит из МЗ_1 , образованного мономером гексаметилендиамин (ГМДА) и МЗ_2 , образованного мономером – адипиновой кислотой:



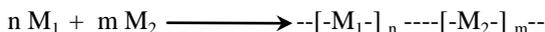
Процесс превращения мономеров в полимер называется **полимеризацией**, а в олигомер соответственно – **олигомеризацией**. (В переводе с греческого поли – много; олигос – мало, немного, несколько; моно – один).

В частности, процесс полимеризации стирола можно представить так:

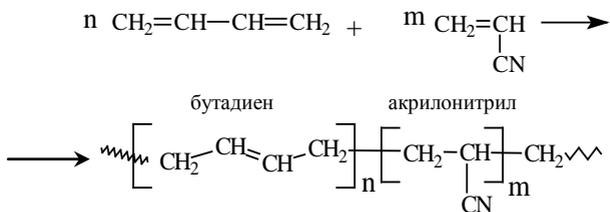


Процесс превращения смеси двух или более видов мономеров в

полимер, называется **сополимеризацией**



Реакция сополимеризации стирола и бутадиена изображается следующим образом:



сополимер акрилонитрила и бутадиена (каучук бутадиен-нитрильный СКН)

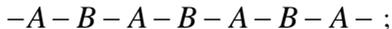
Полимер, синтезированный из одного вида мономера, называется **гомополимер**, а из смеси двух или более видов мономеров – **сополимер**.

В сополимерах макромолекулы содержат мономерные звенья нескольких типов:

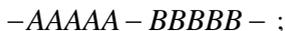
– статистический



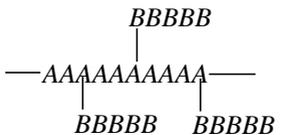
– чередующийся



– блок-сополимер



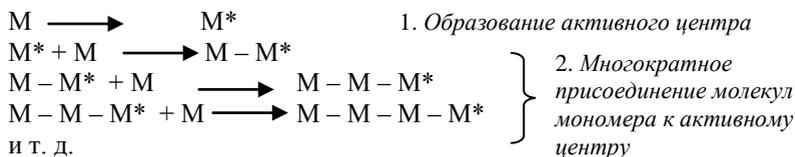
– привитой



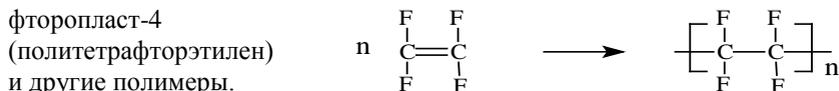
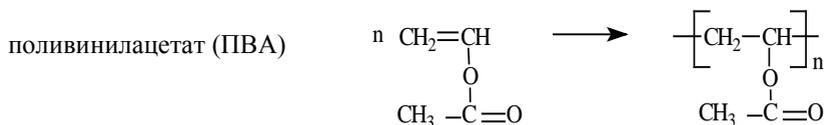
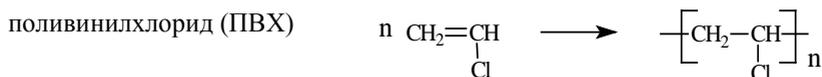
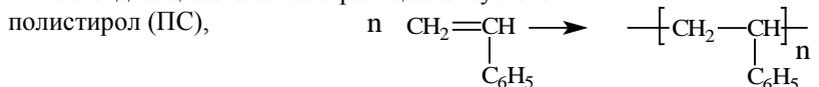
Полимеризация может протекать по цепному или ступенчатому механизмам.

Полимеризация, в ходе которой многократно повторяется процесс присоединения молекул мономеров к имеющемуся активному центру, называется **цепной полимеризацией**.

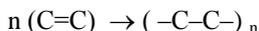
В общем виде процесс цепной полимеризации можно изобразить так:



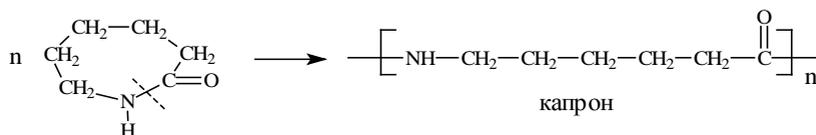
Методом цепной полимеризации получают:



Многократное присоединение молекул мономеров происходит за счет раскрытия кратных связей в молекулах мономеров

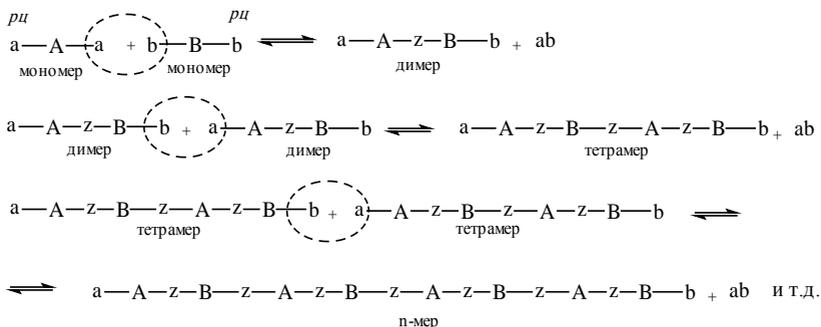


или раскрытия циклов *без выделения побочных низкомолекулярных продуктов* (например получение капрона из циклического мономера капролактама):



Полимеризация, в ходе которой многократно повторяется процесс конденсации (взаимодействия) друг с другом функциональных групп мономеров, называется конденсационной полимеризацией или иначе **поликонденсацией**.

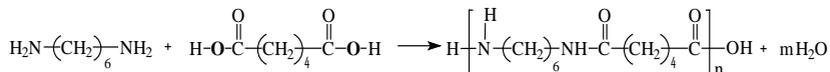
Схематично процесс поликонденсации выглядит так:



При поликонденсации выделяются побочные низкомолекулярные соединения (ab), такие как вода H_2O , хлористый водород HCl , формальдегид CH_2O , аммиак NH_3 и другие.

Если в реакции участвуют мономеры с двумя функциональными группами (**бифункциональные мономеры**), то протекает *линейная поликонденсация*.

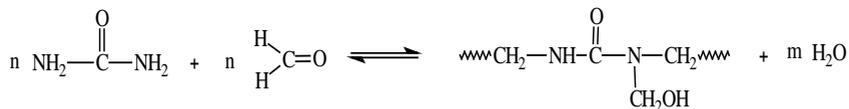
Примером линейной поликонденсации является получение полиамида ПА-66 из гексаметилендиамина и адипиновой кислоты (реакция *поли* амидирования) :



Гексаметилендиамин Адипиновая кислота Полиамид ПА-66

Если функциональность хотя бы одного из участвующих мономеров равна трем и более, то протекает трехмерная поликонденсация.

Примером трехмерной поликонденсации является синтез карбаминоформальдегидных смол из карбамида (теоретическая функциональность молекул карбамида равна 4, так как 4 атома водорода могут участвовать в реакциях замещения) и формальдегида (функциональность мономера формальдегида равна 2).

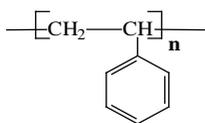


Методом поликонденсации получают в настоящее время большинство широко используемых синтетических смол: фенолоформальдегидные смолы (ФФС), алкидные смолы (глифталевые

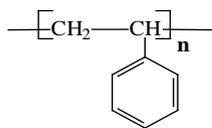
и пентафталевые), ненасыщенные полиэфирные смолы, меламиноформальдегидные смолы, эпоксидные смолы и др.

Полимеры, макромолекулы которых состоят из одинаковых по элементному составу составных повторяющихся звеньев СПЗ, но отличаются по степени полимеризации, называются **полимергомологи**.

Примером полимергомологов являются 2 представителя полистирола, полученного в промышленности двумя разными способами: эмульсионной и блочной полимеризацией.



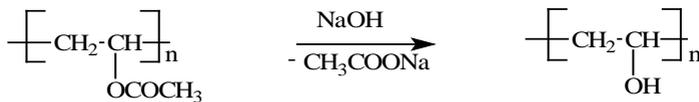
Блочный полистирол; $\bar{n} = 580$



Эмульсионный полистирол; $\bar{n} = 2900$

Полимеры, макромолекулы которых имеют одинаковую степень полимеризации, но отличаются по природе составных повторяющихся звеньев называются **полимераналоги**. Полимераналоги могут взаимно превращаться друг в друга в результате реакций химической модификации.

Представителями полимераналогов являются поливинилацетат и поливиниловый спирт. В промышленности невозможно получить поливиниловый спирт методом полимеризации из мономера винилового спирта, т.к. мономер виниловый спирт неустойчив и изомеризуется в ацетальдегид. Поэтому поливиниловый спирт производят путем щелочного гидролиза другого полимера – поливинилацетата:

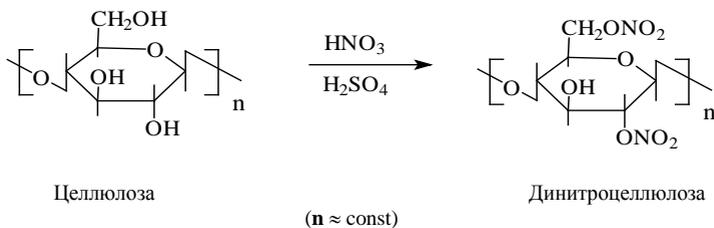


Поливинилацетат

Поливиниловый спирт

($n \approx \text{const}$)

Помимо данной пары полимеров полимераналогами являются целлюлоза и все искусственные полимеры, получаемые путем её химической модификации. Полимераналоги: нитроцеллюлоза и целлюлоза; ацетаты целлюлозы и целлюлоза; метил- (или этил-) целлюлоза и целлюлоза и др.



Важнейшей особенностью макромолекул является их **цепное строение**, т.е. значительное превышение длины молекулы над ее поперечным размером. Именно цепное строение макромолекул является причиной возникновения у полимеров ряда свойств, принципиально отличных от свойств низкомолекулярных соединений. Так, цепное строение макромолекул предопределяет повышенную прочность сцепления между ними, что придает полимерам волокно- и пленкообразующие свойства. Благодаря этому удастся получать из полимеров волокна, тканые и пленочные материалы.

Цепное строение макромолекул обуславливает также наличие у полимеров **эластичности**, т.е. способности к большим обратимым деформациям под действием малых нагрузок.

И наконец, цепное строение и большие размеры макромолекул являются причиной существенных отличий в процессе растворения и свойств растворов высокомолекулярных и низкомолекулярных соединений. Например, растворению полимеров предшествует **набухание**, т.е. увеличение объема и массы растворяемого материала в результате проникновения в него молекул растворителя. Вследствие цепного строения и большей молекулярной массы макромолекул растворы ВМС обладают очень большой вязкостью.

Специфические свойства полимеров обусловлены особенностями их структуры, знание основных параметров которой необходимо для создания научно-обоснованных методов их регулирования.

2.3. Номенклатура полимеров

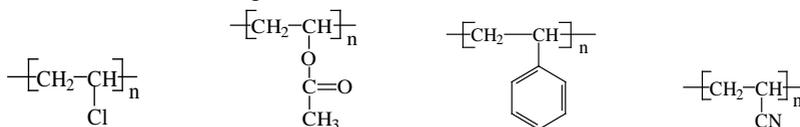
Номенклатура полимеров в переводе с латинского означает «роспись названия».

1. Исторически сложившаяся **рациональная номенклатура** линейных и некоторых разветвленных полимеров формируется следующим образом:

а) приставка *ПОЛИ* + *НАЗВАНИЕ МОНОМЕРА*

Этот прием используется в основном при формировании названия тех

полимеров, которые получают методом цепной полимеризации на основе одного мономера:



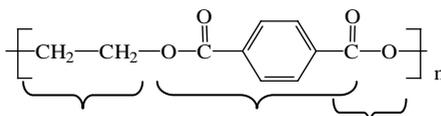
Поли+винилхлорид Поли+винилацетат Поли+стирол Поли+акрилонитрил
ПВХ ПВА ПС ПАН

Названия мало отражают истинную структуру полимеров, не позволяют прогнозировать свойства и т. д.

б) приставка *ПОЛИ* + *КОРЕНЬ*, отражающий название мономера (ов), + *СУФФИКС* (или термин), указывающий на принадлежность полимера к определенному химическому классу соединений.

Этот способ формирования названия используется для полимеров, полученных из двух и более сомономеров преимущественно методом поликонденсации и ступенчатой полимеризации. Он дает частичное, идеализированное представление о структуре полимеров.

Например, полимер, из которого изготовлены бутылки для газированных напитков, минеральной воды и пива, называется полиэтилентерефталат (ПЭТ). Это название формируется так:



Поли + этилен + терефтал + ат

часть названия 1 мономера
этиленгликоля

часть названия 2 мономера
терефталевой кислоты

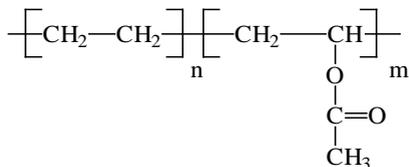
суффикс, указывающий
на класс сложных
эфиров

в) термин *СМОЛА* + *СЛОЖНОЕ СЛОВО* из названий сомономеров
Применяется в случаях, когда трудно или вообще невозможно расшифровать структуру полимера (ФФС – фенолоформальдегидная смола, КФС – карбамидоформальдегидная смола, ЭС – эпоксидная смола, меламиноформальдегидная смола, МФС – мочевиноформальдегидная смола и т.д.)

г) слово *СОПОЛИМЕР* + *НАЗВАНИЯ СОМОНОМЕРОВ*

Применяется для сополимеров из двух и более сомономеров, если нет большей информации о структуре. Например, сополимер этилена и винилацетата (основа клея – расплава КРУС для приклеивания

кромочного пластика к мебельным заготовкам)



2. Тривиальная номенклатура также сформировалась исторически. Тривиальное название обычно давалось или дается в следующих случаях:

- если необходимо завуалировать структуру полимеров в интересах коммерческой тайны (капрон, нейлон, нитрон, севилен, дакрон и др.);
- по названию фирм или организаций-разработчиков или изготовителей, по имени или фамилии ученых и т.д.

Например, название полимера **ла-вс-ан** расшифровывается так: **-Лаборатория Высокмолекулярных Соединений Академии Наук**. Искусственно выращенному кристаллическому полимеру **фи-а-нит** – было дано имя по названию института (**Физический Институт Академии Наук**), где полимер был получен. Фенолоформальдегидный полимер резольного типа **бакелит** – назван в честь ученого **Бакеланда**; – по функциональному назначению полимеров и т.д. (**э-т-р-ол** - материалы для **Электротехники, Телеаппаратуры и Радиоаппаратуры**).

Тривиальная номенклатура менее всего отражает структуру полимеров.

Наиболее информативна систематическая номенклатура полимеров или номенклатура ИЮПАК. Номенклатура ИЮПАК – гибкая и предусматривает наряду с систематической номенклатурой употребление некоторых укоренившихся названий полимеров. Она достаточно сложна, поэтому мы за неимением времени ее рассматривать не будем.

2.4. Классификация полимеров

Большое разнообразие полимеров можно рассортировать (классифицировать) на определенные группы, в пределах которых они будут обладать каким-то общим свойством или признаком.

Исторически первой появилась классификация полимеров по признаку происхождения (*классификация Карозерса*), которая позднее дополнялась уточнениями, связанными с химической природой

составных звеньев СЗ.

В настоящее время существует ряд разнообразных классификаций полимеров, в основу которых заложены различные признаки: происхождение, химическая природа, отношение к нагреванию, полярность, стереохимическая структура, направление использования и т. д.

По признаку *происхождения* все полимеры делятся на природные, искусственные и синтетические полимеры (рис. 3).

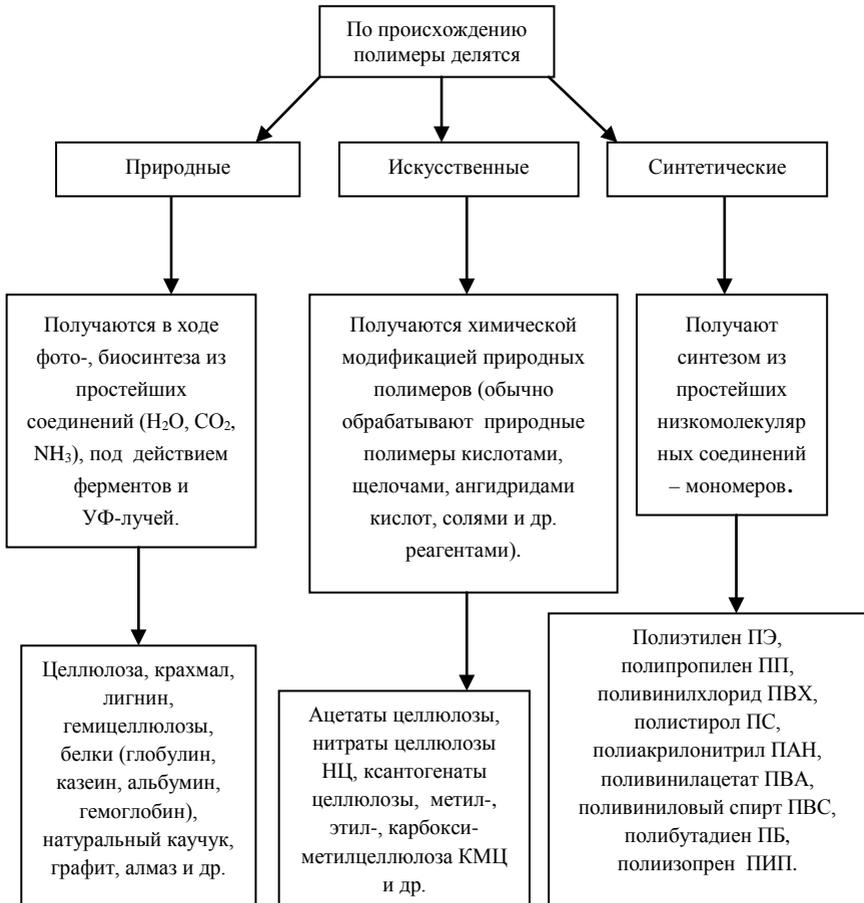


Рис. 3. Классификация полимеров по признаку происхождения

По *отношению к нагреванию* полимеры подразделяют на термопласты (термопластичные) и реактопласты (термореактивные)

(рис. 4).

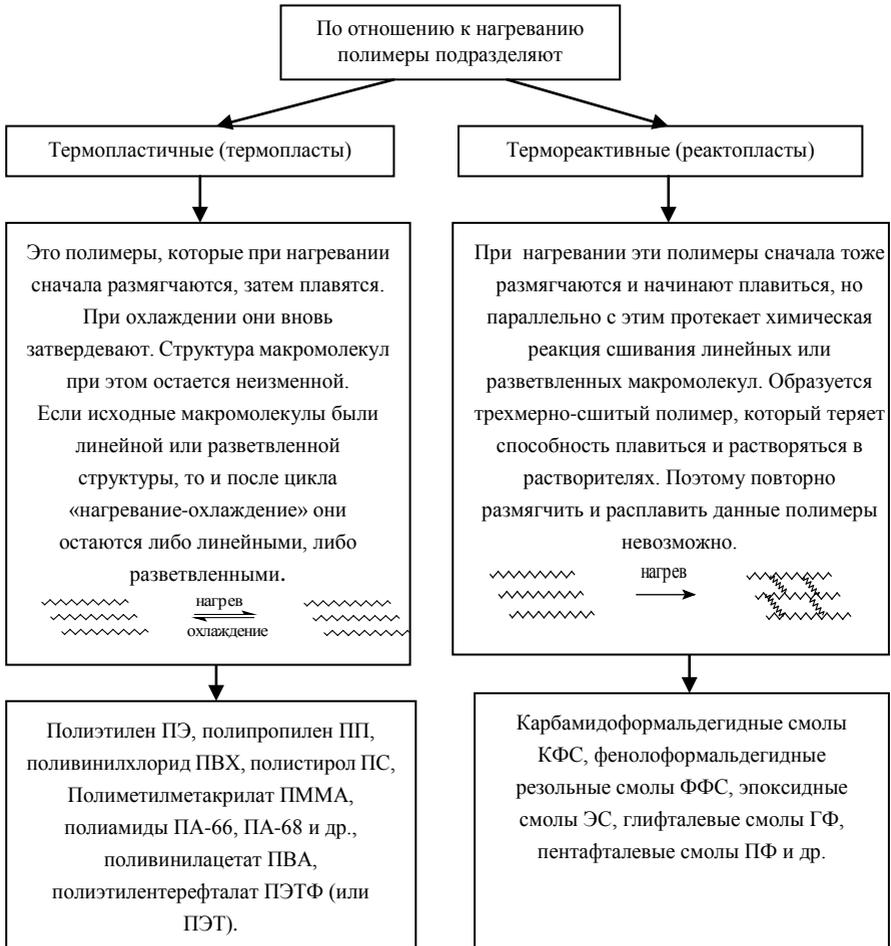


Рис. 4. Классификация полимеров по отношению к нагреванию

В настоящее время доля термопластов составляет в разных странах от 70 до 80%, а реактопластов – от 20 до 30%. Причем доля реактопластов постепенно снижается.

По полярности полимеры делятся на неполярные, полярные и полупроводники (рис.5).

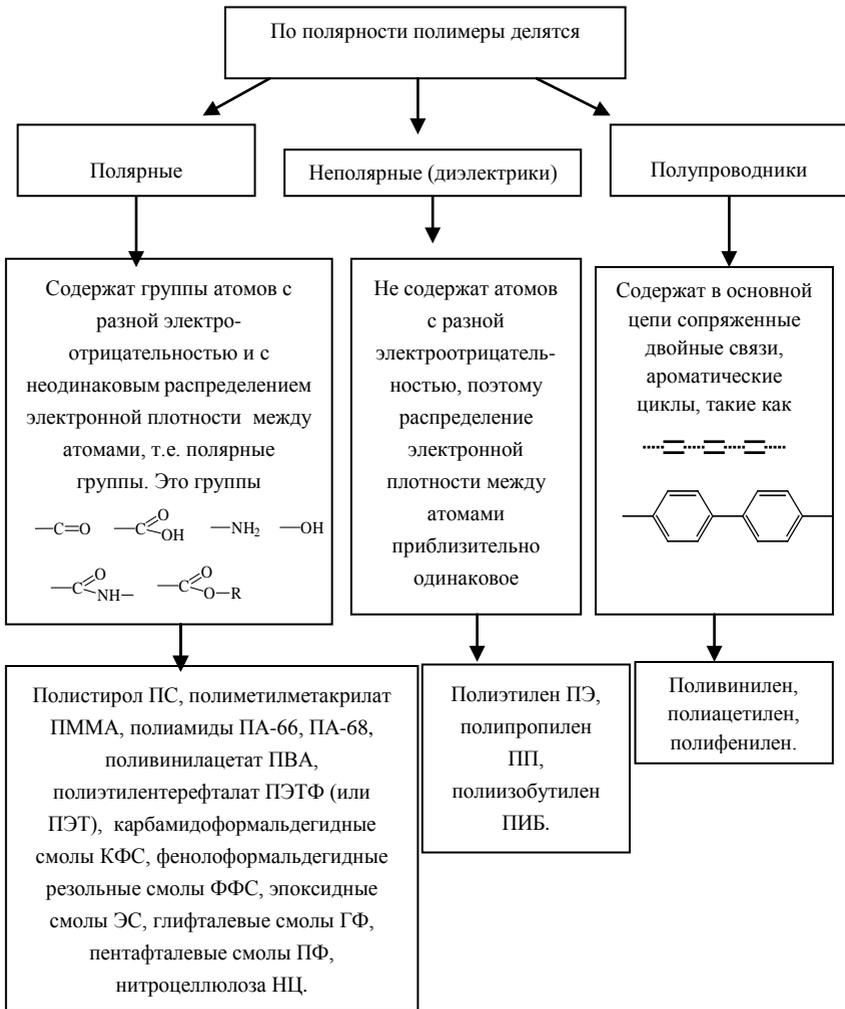


Рис.5. Классификация полимеров по полярности

Полярные полимеры обладают высокой клеящей способностью (адгезионными) свойствами. Неполярные полимеры – хорошие электроизоляторы (диэлектрики).

С точки зрения *строения основной цепи макромолекулы* подразделяются на:

– линейные (рис. 6,а)

- разветвленные макромолекулы:
 - а) статистические (рис. б,б),
 - б) гребнеобразные (рис. б,в),
 - в) звездообразные (рис. б,г),
 - г) сетчатые (рис. б,д,е,ж) и др.

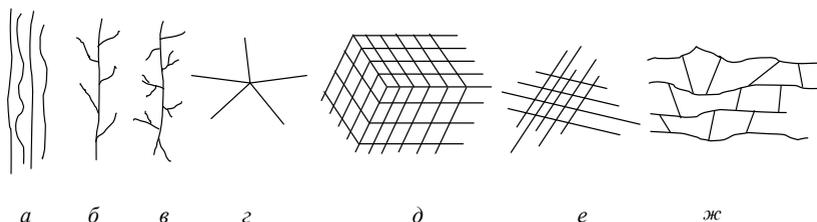


Рис. 6. Структура полимеров:

а – линейное; б, в, г – разветвленное; д, е, ж – сетчатое

По направлению использования полимеры подразделяют на:

- применяемые в качестве конструкционных материалов (пластики);
- используемые в качестве эластомеров;
- эксплуатируемые в качестве связующих (клеящих) веществ, т.е. синтетические смолы;
- применяемые для производства волокон;
- применяемые для получения лакокрасочных пленкообразующих веществ.

Наиболее совершенной является общая **фундаментальная классификация**, основанная на химической природе макромолекул полимеров. Химическая природа макромолекул определяется природой атомов элементов, входящих в основной скелет составных повторяющихся звеньев (СПЗ) и в состав боковых заместителей.

По химической природе все полимеры подразделяются на:

- Органические;
- Неорганические;
- Элементарноорганические.

Высокомолекулярные соединения перечисленных полимеров можно разделить на:

- гомоцепные;
- гетероцепные.

У гомоцепных соединений цепи построены из атомов одного элемента, а у гетероцепных – разных.

Органические полимеры – это такие полимеры, которые содержат в главной (основной) цепи макромолекул атомы углерода С, кислорода О, азота N и серы S. В боковые группы кроме этих атомов

могу входить атомы водорода H и галогенов Hal, непосредственно соединенные с атомами углерода C основной цепи, а также атомы других элементов, напрямую не связанные с атомами углерода C основной цепи.

Органические полимеры в соответствии с фундаментальной классификацией, принятой в органической химии, в свою очередь делятся на следующие подгруппы:

- Полиуглеводороды (предельные и непредельные, алифатические и ароматические)
- Полигалогенпроизводные
- Полиспирты и их производные
- Поликислоты
- Полиэфиры простые и сложные
- Полиамиды и т.д.

Каждая подгруппа органических полимеров обладает своим специфическим комплексом эксплуатационных свойств. Примеры органических полимеров и их свойства приведены в табл. 3.

Кстати, органические гомоцепные полимеры – это обычно карбоцепные соединений, главные цепи которых построены из атомов углерода. Они, в свою очередь, делятся на алифатические (предельные и непредельные), ароматические углеводороды, галогенпроизводные, спирты, кислоты, эфиры и т.д.

Неорганические полимеры – это полимеры, макромолекулы которых имеют неорганические главные цепи и не содержат органических боковых заместителей (например, вида $-\text{CH}_3$). Конкретнее – это полимеры, главные цепи которых состоят только из атомов элементов III – VI группы, таких как B, Al, Si, Ge, Sn, Pb, P, As, Sb, Ti, S, Se, Te, O, углерод C без соединения с атомами водорода.

Основные представители неорганических полимеров и их отличительные свойства приведены в табл. 4.

Как правило, гомоцепные неорганические полимеры, главная цепь которых построена из атомов одного элемента, имеют невысокую молекулярную массу, т.е. являются олигомерами, и не нашли широкого применения. Исключение составляют природные модификации углерода: алмаз и графит.

Часть гетероцепных неорганических полимеров, главные цепи которых состоят из повторяющихся атомов разных элементов, повсеместно распространена в природе и применяется человечеством в больших масштабах. Это – полиоксид кремния $[\text{SiO}_2]_n$, полиоксид алюминия $[\text{Al}_2\text{O}_3]_n$, полисиликаты натрия (силикатные стекла), *красный фосфор* и др. Данные неорганические полимеры обладают высокой термо-, хим- и атмосферостойкостью.

Таблица 3

Основные подгруппы органических полимеров и их отличительные свойства

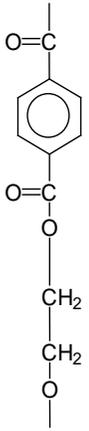
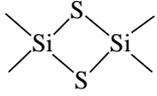
Поли- углеводороды предельные	Поли- углеводороды непредельные	Полигалоген- производные	Полиспирты и их производные	Поликислоты	Полиэфиры простые	Полиэфиры сложные	Полиамиды
Устойчивы в агрессивных средах, диэлектрики, имеют низкую влаго- и газопроницаемость	Обладают хорошей текучестью, клейкостью, высокой когезионной прочностью, Вулканизированные каучуки (резины) высокоэластичны.	Атмосферо-, водо-, химстойкость. Хорошие диэлектрики обладают пониженной горючестью.	Хорошие эмульгирующие свойства, газонепроницаемость, высокая адгезия к бумаге, древесине, коже, тканям	Хорошие адгезионные свойства. Кислоты – хорошие комплексообразователи и ионообменники. Эфиры свето-, атмосферостойкие	Высокая водо – химстойкость, прочность, и износостойкость.	Свето -, термо -, водо-, атмосферо-, плеснестойкие. Склонны к волокнообразованию.	Обладают высокой износостойкостью. Механической прочностью. Хорошие диэлектрики. Склонны к волокнообразованию
$\text{—[CH}_2\text{—CH}_2\text{]}_n\text{—}$ полиэтилен $\text{—[CH}_2\text{—CH}_2\text{]}_n\text{—}$ CH ₃ полпропилен $\text{—[CH}_2\text{—CH}_2\text{]}_n\text{—}$  полистирол	$\text{—[CH}_2\text{—CH=CH—CH}_2\text{]}_n\text{—}$ ПОЛИБУТАДИЕН $\text{—[CH}_2\text{—CH(CH}_3\text{)—CH=CH—CH}_2\text{]}_n\text{—}$ ПОЛИИЗОПРЕН $\text{—[CH}_2\text{—CH(CH}_2\text{Cl)—CH=CH—CH}_2\text{]}_n\text{—}$ ПОЛИХЛОРОПРЕН	$\text{—[CH}_2\text{—CH}_2\text{]}_n\text{—}$ Cl ПОЛИВИНИЛХЛОРИД $\text{—[C(CF}_2\text{)}_2\text{]}_n\text{—}$ ПОЛИТЕТРАФТОРЕТИЛЕН	$\text{—[CH}_2\text{—CH}_2\text{]}_n\text{—}$ OH поливиниловый спирт $\text{—[CH}_2\text{—CH]}_n\text{—}$ O C=O CH ₃ поливинилацетат	$\text{—[CH}_2\text{—CH}_2\text{]}_n\text{—}$ COOH полиакриловая кислота $\text{—[CH}_2\text{—C]}_n\text{—}$ CH ₃ C=O OH полиметакриловая кислота $\text{—[CH}_2\text{—C]}_n\text{—}$ CH ₃ C=O O CH ₃ полиметил - метакрилат	$\text{—[CH}_2\text{—CH}_2\text{—O]}_n\text{—}$ полиэтиленоксид $\text{—[CH}_2\text{—CH}_2\text{—O]}_n\text{—}$ CH ₃ полипропиленоксид	 Полиэтилентерефталат	$\text{—[O=C—(CH}_2\text{)}_4\text{—O=C—(CH}_2\text{)}_6\text{—NH—(CH}_2\text{)}_6\text{—NH—]}_n\text{—}$ Полиамид-66

Таблица 4

Основные представители неорганических полимеров и их отличительные свойства

Гомоцепные	Гетероцепные
$\left[\text{S} \right]_n - \text{S} - \text{S} - \text{S} - \text{S} -$ <p>полисера</p> <p>Устойчива при T=130-250°C при T ~20°C - молекулярная сера</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} & & \\ \text{---Si---O---Si---} \\ & & \\ \text{---Si---O---Si---} \\ & & \end{array}$ <p>поликремневый ангидрид (полиоксид кремния)</p> </div> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} & & \\ \text{---O---} & & \text{---O---} \\ & & \\ \text{---Al---O---Al---} \\ & & \\ \text{---O---} & & \text{---O---} \\ & & \end{array}$ <p>полиоксид алюминия</p> </div> </div> <p style="text-align: center;">Входят в состав горных пород:</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>↓</p> <p>кварц, хрустал, аметист, гранит.</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>↓</p> <p>(рубин, корунд)</p> </div> </div>
---C=C=C=C=C--- <p>Поликумулен</p>	
$\text{---C}\equiv\text{C---C}\equiv\text{C---C}\equiv\text{C---}$ <p>Карбин</p>	
 <p>графит</p>	$\left[\text{N} = \underset{\text{Cl}}{\overset{\text{Cl}}{\text{P}}} \right]_n$ <p>поли фосфонитрилхлорид (Обладает хорошими эластическими свойствами)</p>
$\begin{array}{c} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \\ \text{---Si---} & \text{---Si---} & \text{---Si---} & \text{---Si---} \\ & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \end{array} \rightleftharpoons \left[\text{SiH}_2 \right]_n$ <p>$n \leq 20$</p>	$\left[\text{S} \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{---O---} \end{array} \right) \right]_n$ <p>сульфан каучукоподобное вещество легко гидролизуется до H₂SO₄</p>
$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & \\ \text{---Ge---} & \text{---Ge---} & \text{---Ge---} \\ & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array} \quad \left[\text{GeH}_2 \right]_n$ <p>$n \leq 20$ полигерман</p> <p>≈ все неустойчивы</p>	$\left[\text{O} - \underset{\text{O}^- \text{Me}^+}{\overset{\text{O}}{\text{Si}}} - \text{O} \right]_n$ <p>полисиликаты (Na⁺, K⁺) силикатные стекла, связки</p>
	 <p>полисиликон дисульфид (неплавок нерастворим, близок к минералам)</p>

Элементорганические полимеры – это полимеры, макромолекулы которых наряду с органическими группами (например углеводородными группами ($-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}-$)), содержат неорганические фрагменты. Среди элементорганических полимеров широко применяются кремнийорганические полимеры – полиорганосилоксаны. Кремнийорганические жидкости – гидрофобизирующие вещества, придают водостойкость и негорючесть различным материалам.

2.5. Структура полимера

В современной химии и физике полимеров **структурой полимера** называют устойчивое взаимное расположение в пространстве всех образующих его элементов, их внутреннее строение и характер взаимодействия между ними.

В полимерных телах структурными элементами являются макромолекулы. Движение каждого атома в мономерном звене, каждого мономерного звена в макромолекуле и каждой макромолекулы зависит от совокупности сил, действующих на электронном, атомном, молекулярном уровнях в каждом данном мгновении.

Также как атомы и молекулы, находящиеся в непрерывном (броуновском) движении, макромолекулы стремятся занять наиболее энергетически выгодное, равновесное положение друг относительно друга, образуя так называемую **надмолекулярную структуру**.

Таким образом, структуру полимера следует рассматривать на двух уровнях:

- на молекулярном (т. е. структура макромолекулы);
- и надмолекулярном.

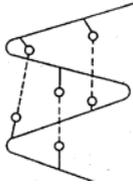
Структура макромолекулы – это сложное понятие, включающее химическое строение, длину и распределение по длинам и молекулярной массе, пространственное расположение звеньев, форму макромолекулы.

В результате суммарного влияния теплового движения и внешних сил макромолекула принимает различные **конформации**, т. е. размер и конкретные формы. В зависимости от соотношения этих сил и интенсивности теплового движения могут реализоваться различные конформации:

- а) статистический клубок



б) спираль



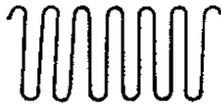
в) глобула



г) струна



д) складчатая



е) коленчатый вал



Важнейшими свойствами макромолекулы является гибкость, обусловленная возможностью вращения отрезков цепи вокруг связей основной цепи. Итак, гибкость – это способность макромолекулы изменять свою конформацию в результате внутримолекулярного теплового движения или вследствие действия внешних сил.

В отличие от конформации под *конфигурацией* понимается взаимное расположение атомов вытянутой цепи, определяемое фиксированными значениями длин связей – валентных углов. Вращение вокруг связей основной цепи может ее изменить. Конфигурация цепи может быть изменена лишь путем разрыва химических связей, т. е. путем химических реакций.

2.6. Фазовые и физические состояния полимеров

Известно, что низкомолекулярные соединения существуют в трех фазовых состояниях: кристаллическом, жидком и газообразном, которые отличаются друг от друга порядком во взаимном расположении молекул. Так, кристаллическое фазовое состояние качественно определяется наличием дальнего порядка во всех трех направлениях кристаллической решетки. Отдельные атомы или молекулы находятся на своих равновесных позициях, и при этом сохраняется определенный повторяющийся порядок на расстоянии, в сотни раз превышающем размер индивидуальных молекул. Эти молекулы не обладают молекулярной подвижностью, а способны только к колебательным движениям около положения равновесия.

Жидкое фазовое состояние часто называют *аморфным*, поскольку в жидкостях отсутствует кристаллическая решетка и наблюдается лишь ближний порядок в расположении атомов и молекул. Плотность упаковки молекул или атомов аморфных веществ остается высокой, но несколько ниже, чем у кристаллических тел.

Для газообразного состояния характерно поступательное, вращательное и колебательное движение молекул. Плотность упаковки молекул мала.

Полимеры, в отличие от низкомолекулярных соединений, существуют только в **двух фазовых состояниях**. Газообразное фазовое состояние отсутствует. Для полимеров характерно одновременное существование кристаллической и аморфной фаз в разных соотношениях.

Выделяют **три физических состояний** полимеров:

- стеклообразное или кристаллическое,
- высокоэластическое (ВЭС),
- вязкотекучее (ВТС).

Стеклообразными (по аналогии с низкомолекулярными стеклами) называют твердые аморфные тела. Жидкое агрегатное состояние полимеров называется вязкотекучим.

Физическое состояние полимеров можно определить по изменению любого показателя, который чувствителен к изменению физического состояния. Например, суммарная деформация полимера (ϵ) в зависимости от температуры (T), дает кривую, приведенную на рис.7.

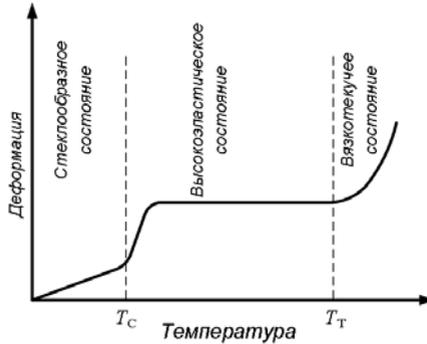


Рис. 7. Термомеханическая кривая аморфного полимера

Эту кривую условно разбивают на три участка. На первом участке при $T < T_c$ (T_c – температура стеклования) полимер находится в стеклообразном состоянии, для которой характерны незначительная ударная деформация и невысокий коэффициент температурного расширения. По мере повышения температуры полимер переходит в область II, которую называют плато высокоэластичности. Для него характерна большая величина деформации, которая остается практически постоянной до температуры текучести (T_g). При дальнейшем повышении температуры полимер переходит выше T_g в область вязкого течения.

Таким образом, характерным отличием полимеров от низкомолекулярных соединений является наличие трех физических состояний: стеклообразного, высокоэластического и вязкотекучего, а также довольно протяженных (около 10-20°C) переходных областей.

Тенденция к кристаллизации обусловлена силами, действующими между различными цепями, т.е. различными молекулами.

Также межмолекулярные силы увеличивают прочность полимера, ибо повышают сопротивление материала к воздействию внешних сил. Рис. 8 поясняет, каким образом аморфные и кристаллические области могут сосуществовать и удерживаться вместе при помощи длинных цепей, проходящих через них. Высокая степень кристалличности характерна для полимеров с простой структурой мономерного звена и сравнительно высокой степенью упорядоченности. Степень

кристалличности оказывает большое влияние на такие свойства полимеров, как плотность, твердость, прочность и др.

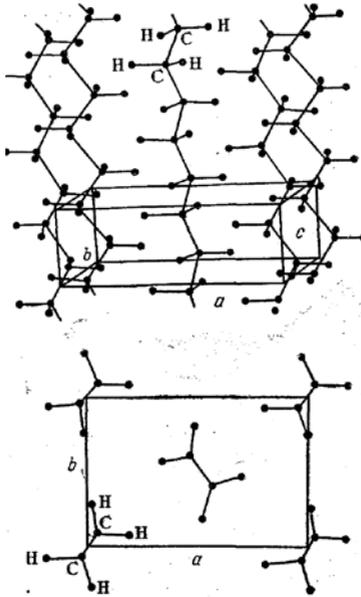


Рис. 8. Образование кристаллов в чисто кристаллическом полимере

В табл. 5 приведено сравнение таких свойств, как плотность, твердость, прочность для двух образцов полиэтилена *A* и *B*, причем степень кристалличности *B* выше, чем *A*.

Таблица 5

Механические свойства двух образцов полиэтилена с различной степенью кристалличности

Свойство	Образец <i>A</i>	Образец <i>B</i>
Плотность, г/см ³	0,917...0,932	0,952...0,961
Твердость (по Шору)	44...50	66...73
Прочность (10 ⁵ ·Па)	83...314	221...310

2.7. Получение полимеров

Синтез того или иного полимера состоит из двух этапов: получения

мономера и превращения его в полимер.

Для успешного протекания реакций молекула мономера должна содержать кратные связи, неустойчивый цикл или не менее двух реакционноспособных функциональных групп.

Для синтеза полимеров из мономеров применяются два метода – полимеризация и поликонденсация.

Полимеризация является, по существу, частным случаем реакции присоединения и заключается в соединении между собой большого числа мономерных молекул, содержащих кратные связи или циклы, без выделения существенных количеств побочных продуктов, вследствие этого полимер и мономер имеют один и тот же элементарный состав.

Поликонденсация, которую можно рассматривать как реакцию замещения, представляет собой процесс образования полимеров, сопровождающийся отщеплением низкомолекулярных побочных продуктов (вода, аммиак, HCl и др.). При этом молекула каждого мономера должна содержать не менее двух функциональных групп ($-OH$, $-COOH$, $-Cl$, $-NH_2$ и т.д.), способных реагировать с функциональными группами таких же или других мономеров. В отличие от продуктов полимеризации макромолекулы, полученные поликонденсацией, имеют иной элементарный состав по сравнению с исходными мономерами, что объясняется выделением побочных продуктов во время реакции.

Приведенные определения полимеризации и поликонденсации отражают в основном различия в составе и строении мономеров и полимеров. Кроме того, за последние годы все большее значение приобретают так называемые реакции *полиприсоединения*, напоминающие поликонденсацию, но не сопровождающиеся выделением низкомолекулярных побочных продуктов, и процессы полимеризации, при которых образуются существенные количества побочных продуктов. Поэтому в настоящее время намечается тенденция к делению процессов образования полимеров не на основании структурных признаков или состава, а по механизму реакции.

Наиболее важными видами сырья для производства мономеров и, как следствие, полимеров являются нефть, попутный и природный газы, дающие наиболее чистые соединения (рис. 9-10). Несколько меньшее значение имеют продукты сухой перегонки каменного угля и некоторых других видов твердого топлива.

Название полимера и его формула, формулы исходного мономера, условия синтеза и области применения крупнотоннажных полимеров представлены в табл.6.

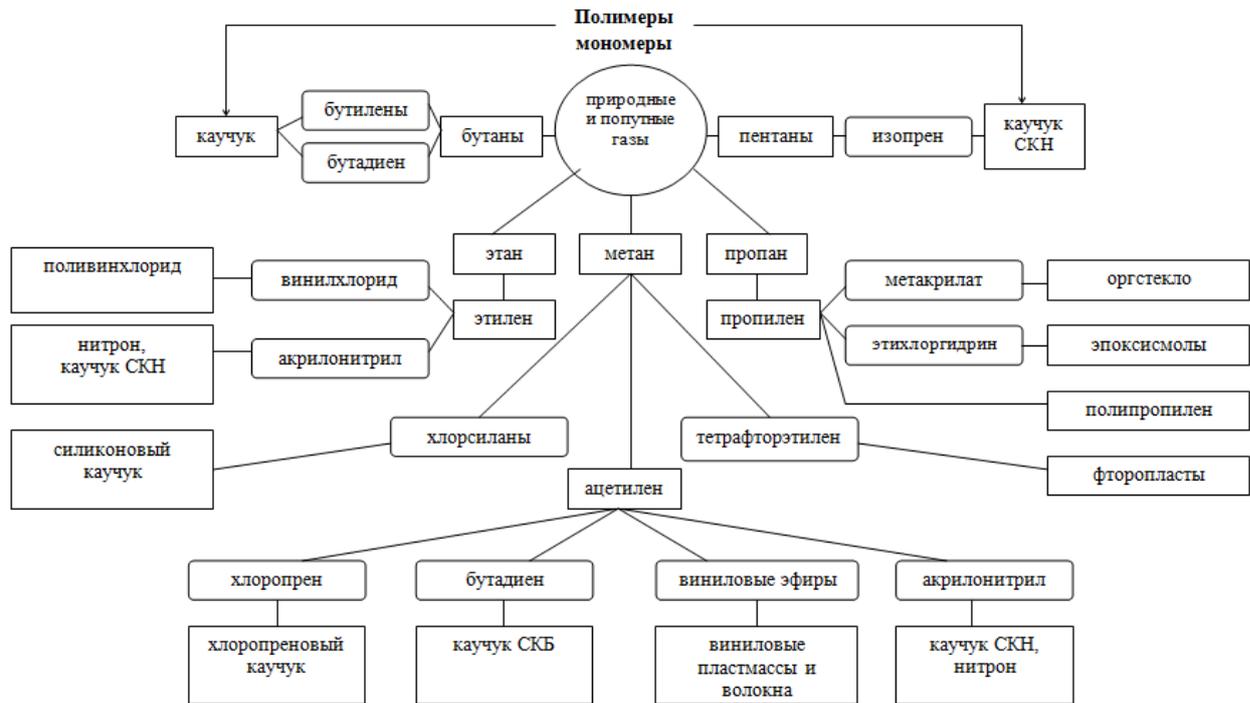


Рис. 9. Схема переработки природного и попутного газов в полимеры



Рис. 10. Схема переработки нефти в полимеры

Название полимера и его формула, формулы исходного мономера, условия синтеза и области применения крупнотоннажных полимеров

Название полимера и формула	Название и формула исходного мономера	Условия синтеза полимера	Область применения полимера
1	2	3	4
Карбоцепные полимеры			
Полиэтилен $[-CH_2-CH_2-]_n$	Этилен $CH_2=CH_2$	Радикальная полимеризация при высоком давлении (при 125...С) или ионная полимеризация при небольшом давлении в присутствии катализаторов	Пленки, трубы, облицовочный материал, оболочки кабелей, шланги, емкости для агрессивных жидкостей, предметы ширпотреба
Полипропилен $[-CH_2-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-]_n$	Пропилен $CH_3-CH=CH_2$	Полимеризация в растворе в присутствии катализаторов	Упаковочные пленки, посуда, электроизоляционные покрытия, трубы, большие емкости, детали для холодильников и радиоприемников. Синтетические волокна
Полиизобутилен $[-CH_2-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{C}-]_n$	Изобутилен $CH_2=C-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH_3}$	Ионная полимеризация в растворе в присутствии катализаторов	Электроизоляционные покрытия. Антикоррозионный материал
Полибутадиен (1,4-цис-) $[-CH_2-CH=CH-CH_2-]_n$	Бутадиен-1,3 (дивинил) $CH_2=CH-CH=CH_2$	Радикальная полимеризация в присутствии пероксидных инициаторов (ROOH, ROOR)	Автомобильные шины, резиновая обувь и другие резиновые изделия
Полиизопрен (1,4-цис-) $[-CH_2-\underset{\substack{ \\ CH_2}}{C}=CH-CH_2-]_n$	Изопрен $CH_2=C-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH=CH_2}$	Стереоспецифическая полимеризация в растворе в присутствии пероксидных инициаторов	Технические резиновые изделия (шины для автомобилей и самолетов и т.д.)

1	2	3	4
Полистирол $[-\text{CH}_2-\text{CH}-]_n$ $\quad\quad\quad $ $\quad\quad\quad \text{C}_6\text{H}_5$	Стирол (винилбензол) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	Радикальная полимеризация блочным или эмульсионным методом в присутствии пероксидных инициаторов	Электроизоляционный материал, пенопласты, емкости для агрессивных жидкостей. Сополимер с бутадиеном
Поливинилхлорид (ПВХ) $[-\text{CH}_2-\text{CH}-]_n$ $\quad\quad\quad $ $\quad\quad\quad \text{Cl}$	Хлористый винил (винилхлорид) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$	Эмульсионная или суспензионная полимеризация в присутствии пероксидных инициаторов	Листовые и пленочные материалы, покрытия, кабельная изоляция, электролитические ванны, трубы, шланги
Политетрафторэтилен $[-\text{CF}_2-\text{CF}_2-]_n$	Тетрафторэтилен $\text{CF}_2=\text{CF}_2$	Эмульсионная полимеризация в присутствии пероксидных инициаторов	Электро- и радиотехнические изделия, детали химической аппаратуры, электроизолирующие пленки и волокна
Полихлоропрен (1,4-цис-) $[-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-]_n$ $\quad\quad\quad $ $\quad\quad\quad \text{Cl}$	Хлоропрен (2-хлорбутадиен-1,3) $\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ $\quad\quad\quad $ $\quad\quad\quad \text{Cl}$	Полимеризация в присутствии пероксидных инициаторов	Бензостойкие шланги, транспортные ленты, ремни, электроизоляция для кабелей
Поливиниловый спирт $[-\text{CH}_2-\text{CH}-]_n$ $\quad\quad\quad $ $\quad\quad\quad \text{OH}$	Винацетат $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCOCH}_3$	Кислотный или щелочной гидролиз поливинилацетата	Эмульгатор водных эмульсий в пищевой и фармацевтической промышленности. Для производства гибких труб, устойчивых к действию масел и бензина
Поливинилацетат $[-\text{CH}_2-\text{CH}-]_n$ $\quad\quad\quad $ $\quad\quad\quad \text{OCOCH}_3$	Винацетат $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCOCH}_3$	Радикальная полимеризация при нагревании в присутствии пероксидных инициаторов	Для покрытия дерева, ткани, бумаги (моющиеся обои). Для изготовления водоэмульсионных красок.
Полиметилметакрилат $\quad\quad\quad \text{CH}_3$ $\quad\quad\quad $ $[-\text{CH}_2-\text{C}-]_n$ $\quad\quad\quad $ $\quad\quad\quad \text{COOCH}_3$	Метилметакрилат $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	Радикальная полимеризация при нагревании в присутствии пероксидных инициаторов	Декоративные плитки, остекление средств транспорта, в строительстве
Полиакрилонитрил (ПАН) $[-\text{CH}_2-\text{CH}-]_n$ $\quad\quad\quad $ $\quad\quad\quad \text{CN}$	Акрилонитрил $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$	Эмульсионная радикальная полимеризация при нагревании в присутствии пероксидных инициаторов	Для изготовления волокна "нитрон". Добавка в шерсти для изготовления одежды, искусственного меха

1	2	3	4
Фенолформальдегидные полимеры	Фенол C_6H_5OH Формальдегид CH_2O	Поликонденсация при нагревании в присутствии кислот или оснований	Электроаппаратура, бытовые приборы, химическая аппаратура, в строительстве, изготовление лаков, пресс-порошков, клея
Гетероцепные полимеры			
Полиформальдегид $[-CH_2-O-]_n$	Формальдегид CH_2O	Полимеризация абсолютно сухого формальдегида в безводной среде в присутствии третичных аминов	Детали приборов, механизмов, лаки для производства синтетических волокон
Карбаминоформальдегидные полимеры $H[-NH-CONH-CH_2-]_nOH$	Карбамид $O=C(NH_2)_2$ Формальдегид CH_2O	Поликонденсация при нагревании в присутствии кислот или оснований	Декоративные отделочные материалы, используемые в качестве тепло- и звукоизоляции в строительстве
Полиоргансилоксаны $\begin{array}{c} R \\ \\ [-Si-O-]_n \\ \\ R \end{array}$	Силандиолы $\begin{array}{c} R \\ \\ HO-Si-OH \\ \\ R \end{array}$	Поликонденсация при нагревании	Каучук для изготовления электроизоляционных материалов, уплотняющих прокладок и т.п.
Полигексаметиленадипамид (анид; полиамид-6,6) $H[-NH-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_4-CO-]_nOH$	Адипиновая кислота $HOOC-(CH_2)_4-COOH$ Гексаметилендиамин $H_2N-(CH_2)_6-NH_2$	Поликонденсация с использованием кислотных и дегидратирующих катализаторов	Волокна для изделий ширпотреба и для кордной ткани. Пластмассы для технических изделий
Поли-ε-капроамид (полиамид-6; капрон) $[-NH-(CH_2)_5-CO-]$	Капролактam $\begin{array}{c} CH_2-CH_2-CH_2 \\ \qquad \qquad \\ \qquad \qquad \qquad CO \\ \qquad \qquad \\ CH_2-CH_2-NH \end{array}$	Полимеризация в присутствии воды (активатор)	Волокно «капрон» (для изготовления обычных и кордных тканей)

ГЛАВА 3. ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЧЕСКУЮ ТЕХНОЛОГИЮ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

3.1. Создатели полимерных материалов

Получением, исследованием свойств, переработкой полимерных материалов занято десятки тысяч ученых и инженеров академических институтов и высших учебных заведений. Инженеры и конструкторы в машиностроении, строительстве и других областях промышленности заняты вопросами применения полимерных материалов.

Закономерности синтеза полимеров, методы регулирования структуры макромолекул изучают специалисты по химии и физике. Изучением физико-химических и механических свойств полимеров заняты специалисты в области физикохимии, реологии (течение материалов), механике.

После того как свойства, структура и особенности образования полимеров изучены и получены приемлемые результаты, за дело берутся инженеры-технологи, механики, конструкторы, проектанты и др. Их совместные усилия необходимы, чтобы данные, полученные в лаборатории, воплотились в промышленные установки, способные производить тысячи тонн полимеров в год.

Новые полимеры рождаются в стенах химических лабораторий. Их синтезом занимаются специалисты, которых называют синтетиками. Большую часть рабочего времени они проводят около стеклянного шкафа, оборудованного сильной вытяжкой.

Первые разведочные опыты химик-синтетик ставит в самой маленькой посуде – пробирке или маленькой колбочке. Если все идет нормально, можно перейти к колбе больших размеров – до 1...2 дм³. Обычно химик работает со стеклянной посудой: все видно и мыть ее удобно. Охлаждает свои колбы и пробирки химик обычно на водяной бане, нагревает на закрытой плитке или на песчаной бане. При промывке, очистке продукта все реагенты берутся в большом избытке.

Итак, новый полимер получен, промыт, очищен и высушен в шкафу. После этого полимер идентифицируют, устанавливают его состав, строение и т.п.

В зависимости от строения исходного мономера, он может быть превращен в полимер разными методами – полимеризацией, поликонденсацией. Некоторые мономеры могут полимеризоваться самопроизвольно под действием тепла. Чем выше температура, тем быстрее протекает полимеризация. Так, свойствами самопроизвольно полимеризоваться при нагревании обладают формальдегид, стирол, метилметакрилат и некоторые другие мономеры. Эти мономеры

содержат двойные связи.

Однако эти мономеры полимеризуются с малой скоростью. Реакцию превращения мономера в полимер можно ускорить, если к нему добавить небольшое количество инициатора. Так называют вещества, которые при нагревании распадаются, образуя свободные радикалы. С точки зрения современных представлений термин «радикал» обозначают атом или группу атомов с неспаренным электроном, включая такие частицы, как атомы хлора и натрия, оксиды азота и кислорода, водорода. Свободные атомы этих элементов не могут долго существовать, и они взаимодействуют друг с другом или с другими атомами или молекулами, например, с ненасыщенными соединениями.

Мономеры с кратными связями полимеризуются под их действием. Среди них этилен, хлористый винил, стирол, метилметакрилат, винилацетат и др. В арсенале химика-полимерщика существует множество способов для превращения мономеров в макромолекулы. Ниже рассмотрим три важнейших вида реакций, приводящих к полимерам: цепную полимеризацию, поликонденсацию, полимераналогичные превращения. Таким образом, синтез полимеров можно осуществить либо из алкенов (НМС), либо из высокомолекулярных соединений (ВМС) путем полимераналогичных превращений.

В настоящее время наиболее известными методами синтеза полимеров являются полимеризация и поликонденсация. Исходными соединениями для синтеза полимеров являются мономеры или олигомеры. Помимо мономеров при получении полимеров в реальных условиях применяют и другие соединения: инициаторы, катализаторы, растворители и т. п. Совокупность этих соединений в количествах, необходимых для синтеза полимера, называется реакционной системой.

Изменения, происходящие в реакционной системе, вследствие которых происходит превращение молекул мономеров в макромолекулы, называется процессом синтеза полимера. В результате синтеза полимер получается с различной степенью полимеризации:



где n – степень полимеризации. Тогда молекулярная масса полимера равна $MM=n \cdot m$, где MM – молекулярная масса мономерного звена $\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{X}$.

Обычно стараются получить полимер с достаточно большой молекулярной массой.

Множество реакций, составляющих процесс синтеза макромолекул, можно разделить на три группы называемыми стадиями:

- 1) образование (зарождение) реакционных центров;
- 2) рост цепи
- 3) обрыв цепи.

Роль каждой стадии в процессе различна. Так, стадия образования реакционных центров состоит в создании в молекуле мономера, олигомера реакционных центров (т.е. активных мест), способных взаимодействовать с молекулами того же или другого реагента.

Стадия роста цепи состоит в наращивании цепи от мономера до ВМС. Это наиболее важная стадия синтеза полимера.

И наконец, стадия обрыва цепи заключается в дезактивации реакционных центров растущих макромолекул. Эта стадия обычно определяет величину *ММ* полимера, достигаемую в ходе синтеза.

Процессы синтеза полимеров из мономеров имеют свои закономерности и особенности. Эти процессы можно разделить на большие группы или классы с общими закономерностями для каждого класса. При этом каждый класс процессов синтеза полимеров должен объединяться особенностью, характерной для класса в целом. Традиционно процессы синтеза полимеров делят на два больших класса: полимеризационные и поликонденсационные.

3.2. Технологические способы получения полимерных материалов

Технология, в современном понимании, – это совокупность знаний и способов ведения процессов превращения мономеров в полимеры, а также сами процессы. Способ проведения полимеризации существенно влияет на экономику процесса и характеристику получаемого продукта. Поэтому кратко проанализируем особенности существующих традиционных способов ведения технологических процессов получения полимеров.

Блочная полимеризация. Она осуществляется в специальных формах или в непрерывно действующей аппаратуре.

Жидкий мономер с инициатором заливают в формы и подвергают полимеризации при строго регулируемой температуре. Готовый полимер после охлаждения получают в виде блоков, пластин и заготовок изделий.

Полимеризация в растворе. При этом способе проведения реакции в реактор загружают мономер, инициатор и растворитель. Присутствие растворителя облегчает контроль за ростом вязкости и

обеспечивает лучший теплоотвод. Возможны два варианта получения полимеров. По первому варианту применяется растворитель, который растворяет мономер и полимер. Получаемый раствор полимера (лак) используют как таковой или выделяют полимер осаждением. По второму варианту используют растворитель, который растворяет мономер, но не растворяет полимер: образующийся полимер выпадает в осадок, его отделяют фильтрованием, промывают и сушат, а затем перерабатывают в изделия.

Основной недостаток метода заключается в том, что получается полимер низкой молекулярной массы (из-за передачи цепи на растворитель). Кроме того, необходимо отделять растворитель от полимера и регенерировать его.

Эмульсионно-суспензионные способы полимеризации. Эти способы наиболее распространены при получении полимеров. Их осуществляют в водной среде с предварительным эмульгированием жидкого мономера, для чего добавляют специальные эмульгаторы (обычно водорастворимые мыла). С применением водорастворимого инициатора в результате полимеризации образуется высокодисперсная устойчивая дисперсия (латекс), из которой полимер выделяют в виде тонкого порошка. Порошки латексного полимера можно легко перерабатывать в пасты, лаки и краски. Такой способ полимеризации называется латексным (эмульсионным).

Полимеризацией эмульсии мономера в присутствии водорастворимых инициаторов полимер выделяют в виде гранул (зерен), размер которых соответствует размерам капелек мономера в эмульсии. Этот способ полимеризации называется суспензионным или бисерным.

Образующиеся частицы полимера в виде порошка или гранул подвергаются промывке водой для удаления эмульгатора. Трудность полного отмывания эмульгатора является недостатком эмульсионного способа полимеризации. Остатки эмульгатора снижают диэлектрические свойства полимера.

В промышленности суспензионную полимеризацию в присутствии радикальных инициаторов используют для получения полистирольных гранул (из которых получают пенополистирол), полистирол-дивинилбензольных гранул (для изготовления ионнообменных смол) и гранул поливинилацетата (для получения поливинилового спирта).

По эмульсионному способу проводят полимеризацию винилхлорида, бутадиена, хлоропрена, винилацетата, акрилатов. В этом процессе легко регулировать тепловыделение. Кроме того, метод

широко используется для получения синтетических каучуков (стирол-акрилонитрильные, стирол-дивинилбензолные и др.).

Как правило, в ходе полимеризации образуются полимеры с очень высокой молекулярной массой.

Поликонденсационные способы производства полимеров.

В настоящее время разработаны следующие способы проведения поликонденсации: в расплаве, в растворе, в растворе с выпадением образующегося полимера, в эмульсии, на границе раздела фаз, в твердой фазе. В каждом из этих способов конденсации реализуются особые, отличные от другого способа условия протекания стадий поликонденсационного процесса. Это позволяет выбирать оптимальный способ реакции с учетом реакционной способности исходных мономеров и других свойств, а также свойств образующегося полимера и других факторов.

Поликонденсация в расплаве является наиболее широко применяемым в настоящее время промышленным способом получения полимеров. Осуществление поликонденсации в лабораторных условиях достаточно просто. Исходные мономеры в строго эквимольных количествах загружают в реакционный сосуд и нагревают, обычно в течение нескольких часов при температурах на 15...20 °С выше температуры плавления образующегося полимера. Как правило, поликонденсацию проводят сначала в токе инертного газа, а затем в вакууме.

Поликонденсацией в расплаве в промышленности получают многие используемые полимеры: алифатические полиамиды (полигексаметиленадипинад), полиэфиры (полиэтилентерефталат, алкидные смолы), полиуретаны и др.

Весьма существенным преимуществом способа поликонденсации в расплаве является отсутствие «лишних» компонентов, например растворителя. Поэтому производство полимеров этим методом становится бесбросовым производством, в котором отсутствуют сточные воды.

Поликонденсация в растворе широко применяется как в лабораторной, так и в промышленной практике для получения полимеров различных классов. Особенно она пригодна для получения термостойких полимеров, которые невозможно получить реакцией, в расплаве из-за их высоких температур плавления.

Мономеры, как правило, должны дозироваться в реакционную систему в виде растворов. При дозировании в твердом виде их следует растворять в применяемом растворителе. Для успешного протекания

поликонденсации желателно, чтобы применяемый растворитель полностью растворял образующийся полимер.

Поликонденсация в растворе протекает значительно быстрее, чем поликонденсация в расплаве. В некоторых случаях получаемый по этому методу раствор полимера можно использовать для непосредственной переработки.

Эмульсионная поликонденсация. Технологические особенности эмульсионной поликонденсации обусловлены ее двойственной природой: с одной стороны это процесс в гетерогенных системах, с другой протекание процесса как бы в растворе, т. е. каплю эмульсии можно рассматривать как аналог реактора в случае поликонденсации в растворе. В каждой из фаз эмульсионной системы создаются благоприятные условия для оптимального протекания каждой реакции, составляющей процесс поликонденсации. Благодаря этому, процесс поликонденсации в такой двухфазной системе протекает особенно успешно. Для успешного протекания процесса необходимо интенсивное перемешивание.

Межфазная поликонденсация. Технология получения полимеров поликонденсацией на границе раздела фаз в принципе проста: мономеры предварительно растворяют в соответствующих растворителях, а затем смешивают полученные растворы. Образовавшийся полимер выделяют из реакционной смеси, промывают, регенерируют водную и органическую фазы и возвращают в процесс. Основным достоинством межфазной поликонденсации является возможность проведения процесса при комнатных температурах.

Поликонденсация в твердой фазе. Эта поликонденсация используется в лабораторной практике, однако в промышленности этот способ получения полимеров не получил широкого распространения, что объясняется его некоторыми технологическими недостатками. Собственно поликонденсация в твердой фазе - это поликонденсация при температурах ниже температуры плавления как мономеров, так и полимеров.

3.3. Оборудование для синтеза полимеров

Наука, технология и оборудование – это три нити, на которых держится любой химико-технологический процесс. Наука и технология были рассмотрены ранее, а ниже пойдет речь об оборудовании, которое используется при синтезе полимеров. По конструктивным признакам все *реакторы* (основной аппарат, в котором проводится

полимеризация) объединяют следующие группы: котлы, трубчатые аппараты, коленные реакторы и т.д. Более распространенными аппаратами являются реакторы ёмкостного типа идеального смешения.

Выбор реактора полимеризации зависит от многих факторов: температуры полимеризации, реакционной активности мономеров, коррозионной стойкости среды, наличия инициатора, эмульгатора, стабилизатора. Аппараты для полимеризации выполняются в основном из легированной стали. Реакторы должны быть снабжены перемешивающими устройствами и рубашками для теплоносителя.

3.4. Методы переработки полимерных материалов

Изготовление изделий из полимерных материалов (ПМ) осуществляется различными методами. В зависимости от состояния полимера (связующего) при формовании изделий, метода переработки ПМ можно разделить на несколько групп:

- переработка в вязко-текучем состоянии – формование изделий из литьевых и прессовочных композиций литьем под давлением, экструзией, каландрированием, горячим прессованием;
- переработка в высоко эластичном состоянии – формование изделий из подогретых листов и труб пневматическими методами (вакуум-формованием, раздуванием, выдуванием) и горячим штампованием;
- переработка в твердом состоянии – механическая обработка на станках (вырубное штампование, вырезание, вытачивание, высверливание и др.);

- изготовление изделий непосредственно из жидкого мономера. Его применяют при изготовлении листов полиметилметакрилата (органическое стекло) полимеризацией мономера непосредственно в плоской форме. Таким же способом получают пенополиуретан.

Выбор метода переработки обусловлен конструкцией изделия и характером изменений ПМ при нагревании. Так, термопласты могут быть переработаны любым методом пластической деформации, а реактопласты в основном методом горячего прессования.

Рассмотрим кратко основные методы переработки полимерных материалов.

Литье под давлением. Переработка термопластов литьем под давлением осуществляется на специальных литьевых машинах. Оформление изделий производится в холодных формах, которые не нужно периодически подогревать, так как отвердевание ПМ происходит благодаря охлаждению.

Принцип изготовления изделий литьем под давлением показан на

рис. 11. ПМ в виде порошка или гранул загружается через бункер в нагретый цилиндр литейной машины, переходит в ВТС и с помощью плунжера передавливается через сопло в холодную форму, периодически присоединяемую к соплу литейной машины. Заполнив форму, термопластичная масса охлаждается и затвердевает, приобретая очертания формы. Готовое изделие извлекают из формы выталкивателем. Для ускорения раздавливания ПМ внутрь цилиндра вставляют металлическую торпеду с электрическим обогревом. Применяются одно- и многозвездные формы.

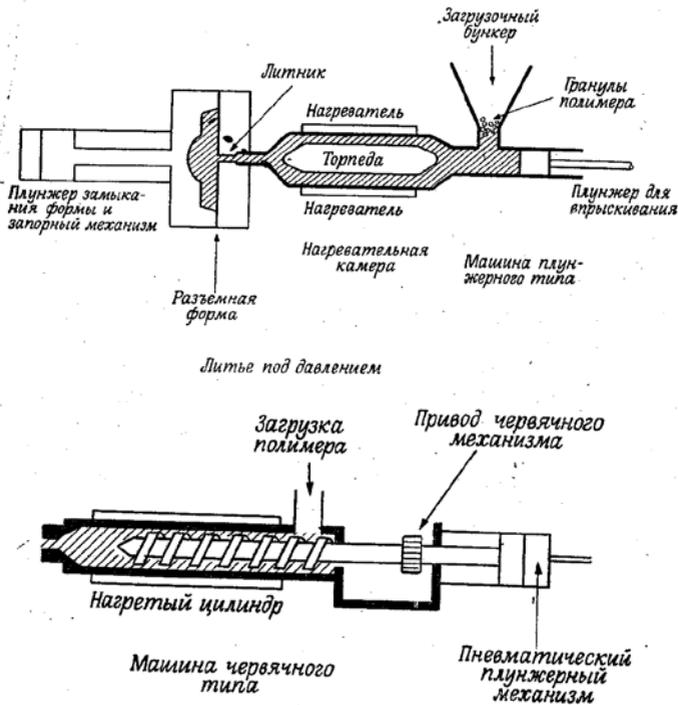


Рис. 11. Схема изготовления изделий из термопластов литьем под давлением

Экструзия. Процесс формования экструзией широко применяются для переработки термопластов в ленты, трубки, пленки, листы, а также для покрытия проводов. По принципу действия сходен с литьем под давлением. На рис. 12 показана схема работы экструдера.

Твердый полимерный материал (в виде порошка или гранул)

поступает в экструдер через бункер, разогревается в цилиндре и в виде вязкой массы непрерывно выдавливается шнеком через сопло, имеющее различные профили. При прохождении через сопло и выходе из него ПМ охлаждается и затвердевает в виде профильных изделий (с сечением сопла).

Пленки и листы из ПМ изготовляют методом экструзии через щель. Широкою тонкую пленку часто получают выдуванием.

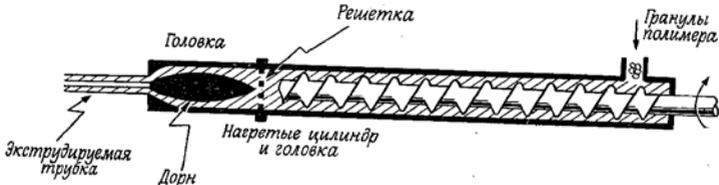


Рис. 12. Схема работы экструдера

Выдувное формование. На рис. 13 показана схема выдувания полых изделий.

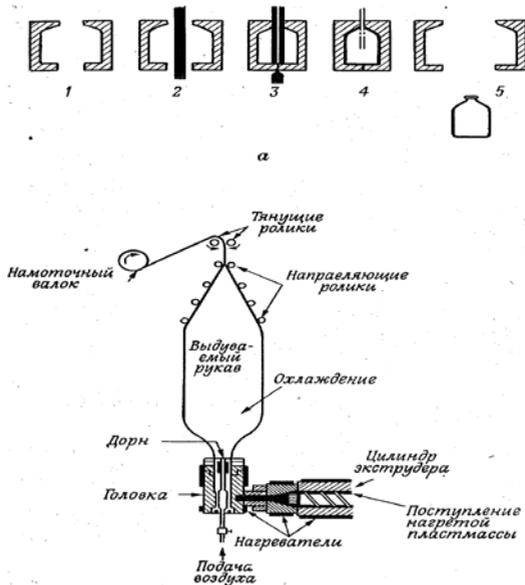


Рис. 13. Схема выдувания полых изделий из термопласта:

1 - форма; 2 - нагретая пластмасса, экструдированная через форму; 3 - введение воздуха внутрь нагретой пластмассы; 4 - пластмасса, раздутая соответственно размерам формы; 5 - готовое изделие

Сначала на экструдере выдавливанием изготавливают трубки требуемого сечения, а затем отрезки труб раздуваются в форме, составленной из двух половин (рис. 13). На боковых поверхностях таких изделий обычно заметны следы от мест соединения разъемных частей форм. Шов (сварной) имеется лишь в нижней части изделия.

Пневматическое формование. Формование изделий пневматическими методами, в том числе вакуумным формованием и выдуванием, основано на действии атмосферного или избыточного давления воздуха или иного газа на разогретые заготовки (листы или трубки) термопласта. Старейший из этих методов – выдувание. Раньше он применялся для изготовления полых игрушек из листового целлулоида.

Большое распространение получил метод вакуумного формования листовых ПМ в изделия, так как процесс и требуемое оборудование несложны. Суть его состоит в том, что заготовка ПМ (лист) прижимается к форме зажимной рамкой и прогревается инфракрасным излучателем до размягчения, а затем между формой и листом создается разрежение (вакуум) и заготовка, равномерно обжимая форму, формируется в изделие. На рис. 14 представлена схема вакуумного формования.

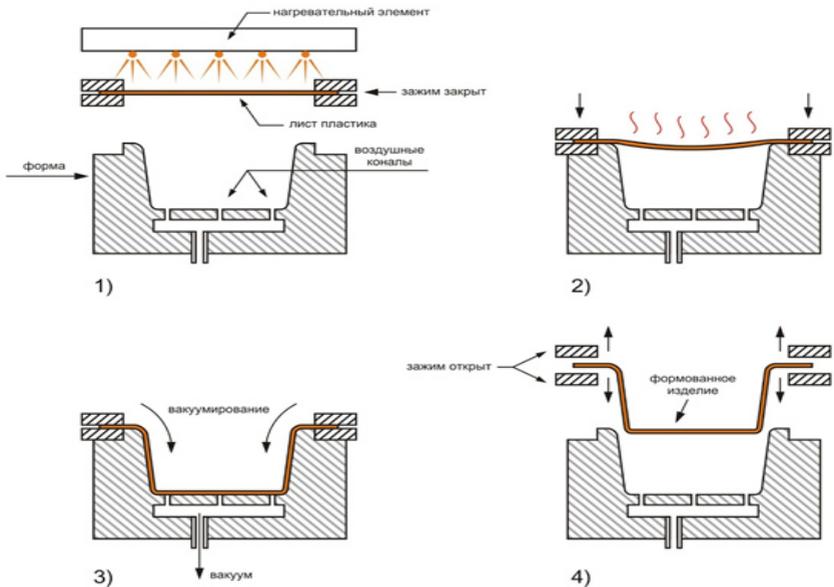


Рис. 14. Схема вакуумного формования

Метод вакуумного формования позволяет изготавливать тонкостенные изделия относительно больших размеров с использованием дешевых форм. Кстати, форму можно изготовить из дерева, стали или эпоксидных компаундов.

Каландрирование. Каландрирование – это отжим термопласта между валками. Полимер вместе с пластификатором и красителем подвергают вальцеванию, а затем пропускают через каландр, состоящий из нескольких пар валков, лежащих один над другим. На первых двух валках материал нагревают до температуры размягчения, а затем он поступает через зазор между валками, которые устанавливаются на определенном расстоянии друг от друга (рис. 15).

Далее горячий лист протягивается к холодному валку и сматывается. С помощью каландрирования можно получать листы ПМ как с очень гладкой, так и с узорчатой поверхностью. Каландрирование часто применяют для покрытия тканей.

Ориентированное состояние полимера связано с перестройкой его молекул. В результате возникают, так называемые, проходные цепи, которые соединяют соседние кристаллиты на собственно проходные и держащие нагрузку, т. е. непосредственно работающие на прочность. При термических или иных вытяжках полимера в первую очередь разрушаются проходные цепи. Практически вытяжкой можно повысить прочность волокон на разрыв. Для этого закристаллизованное волокно подвергается кратковременному сильному нагреву с одновременной сильной вытяжкой. Так вырабатывают, в частности, пленочный пластикат для сумок, клеенок, плащей и накидок из поливинилхлорида.

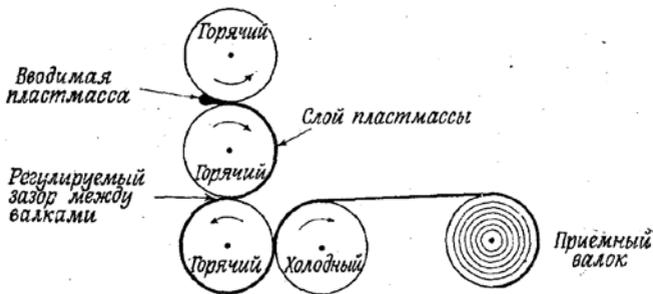


Рис. 15. Схема получения листов из ПМ каландрированием

Горячее штампование. Этот метод используют для изготовления из листовых ПМ изделий несложной формы. На рис. 16 показана схема

горячего штампования изделий из листовых термопластов.

Заготовка из листа термопласта прогревается на плитах, прижимается к матрице и формируется пуансоном. Изделия в штампах охлаждаются сжатым воздухом. Избыточную часть заготовки обрезают по контуру изделия и после извлечения его из штампа обрабатывают. Этот метод пригоден лишь для изделий простой формы.

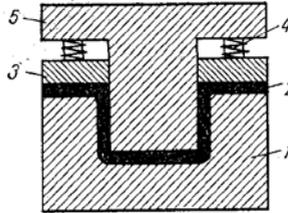


Рис. 16. Схема горячего штампования изделий из листовых термопластов:
1 – матрица, 2 – заготовка, 3 – прижимная плита, 4 – пружина,
5 – пуансон

Горячее прессование. Этим методом в настоящее время перерабатываются преимущественно терморезистивные материалы: фенопласты, аминопласты и др. Принцип горячего прессования в форме показан на рис. 17.

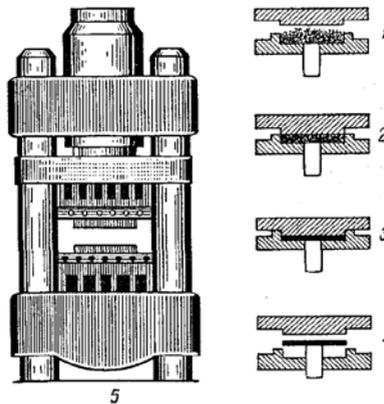


Рис. 17. Схема горячего прессования изделий из реактопластов в пресс-форме на гидравлическом прессе: 1 – загрузка пресс-порошка; 2 – замыкание формы; 3 – формирование под давлением и при повышенной температуре (с выдержкой); 4 – разъем пресс-формы и извлечение готового изделия; 5 – гидравлический пресс

ПМ в виде таблеток помещают в предварительно разогретую до температуры 160...185°C металлическую пресс-форму. При нагревании и под давлением от 0,15 до 0,35 МПа производят прессование.

Пресс-форма состоит в основном из двух разъемных частей: нижней – матрицы и верхней – пуансона. Размягченный пресс-порошок под давлением заполняет пресс-форму, которая остается нагретой и замкнутой до полного отверждения ПМ. Достигается это обычно при выдержке пресс-формы под прессом в течение нескольких минут. За это время ПМ отверждается, потом пресс-форму открывают и извлекают еще горячее отформованное, но уже не способное отверждаться изделие.

Завершающие методы. Изделия после прессования, литья или другого процесса формования получают, как правило, с заусенцами и литниками, подлежащими удалению. Удаление заусенцев (граты или облоя), остатков литников, зачистку цапапин и неровностей обычно производят на шлифовальных станках.

Основные свойства, способы переработки, ассортимент изделий из крупнотонажных полимеров (термопласты и реактопласты) представлены в табл. 7

ГЛАВА 4. ОБЩИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Полимерные материалы (ПМ) обладают комплексом общих свойств, отличающих их от многих традиционных материалов.

Достоинства и преимущества полимеров и полимерных материалов в сравнении для примера с металлом представлены в табл. 8.

Для большинства полимерных материалов характерны легкость, разнообразие физико-механических свойств, химическая стойкость, малая теплопроводность, высокие диэлектрические свойства, хороший внешний вид изделий. Некоторые полимерные материалы имеют высокую прозрачность. Плотность ПМ в большинстве случаев колеблется в пределах 0,9...1,5 г/см³, объемная масса специальных видов полимерных материалов с пористой (пенообразной) микро- и макроструктурой может достигать 0,1...0,02 г/см³. Это позволяет существенно снизить массу многих изделий и деталей, например, при замене металлов, стекла и керамики пластмассами.

Пористые пластики имеют низкие величины коэффициентов тепло- и электропроводности, а поэтому применяются как тепло- и звукоизоляционные материалы.

Свойства, способы переработки, ассортимент изделий из пластмасс (термопласты и реактопласты)

Полимеры	Свойства	Изделия	Способы обработки и переработки	Примечания
1	2	3	4	5
Термопласты				
Полиэтилен (ПЭ)	ПЭ высокого давления (низкой плотности): Т _{размягчения} = 105–110°C, Т _{хрупкости} = -70°C, удлиняется при разрыве на 150-600 %. ПЭ низкого давления (высокой плотности): Т _{плавления} = 120–129°C, Т _{хрупкости} = -60°C, удлиняется при разрыве на 200–900 %. При комнатной температуре ПЭ нерастворим в органических растворителях, устойчив к действию кислот, включая и плавиковую, щелочей, воды, спирта, ацетона. При 70°C начинает набухать и растворяется в ксилоле, бензоле, четыреххлористом углероде, минеральных маслах. Малопроницаем для воды и других полярных жидкостей. Диэлектрик.	Тазы, ведра, хлебницы, мусоросборники, корзины для бумаг, канистры, крышки для банок, вешалки, шланги поливочные, прищепки для белья, бутылки, фляги для туристов, мыльницы, щетки туалетные, футляры для чертежей, обручи гимнастические, парники, мешочки, сумочки, папки для бумаг	Литье под давлением, экструзия; детали из ПЭ прочно свариваются при 250°C горячим воздухом, горячим металлическим предметом	Технологические добавки к ПЭ: амины, фенолы, предотвращающие окисление полимера при переработке (антиоксиданты), сажа и оксид цинка, замедляющие фотостарение
Полипропилен (ПП)	Т _{плавления} = 160-170°C, Т _{хрупкости} = -10°C, удлиняется при разрыве на 200-700 %. При продолжительном воздействии бензина и бензола набухает, а при 100°C растворяется в ароматических углеводородах, бензоле, толуоле	Тазы, вешалки, ведра, корзины, гребни, расчески, мыльницы, фляги, бутылки, флаконы, абажуры, детали машин	Литье под давлением, экструзия, вакуумформование	Флаконы, бутылки из ПП стерилизуются в кипящей воде без деформации. Изделие из ПП нельзя эксплуатировать при температуре ниже минус 5°C, а так же нельзя длительное время хранить органические растворители. Поверхность изделий из ПП блестящая в отличие от ПЭ
Полистирол	При 80-85°C размягчается, при 150°C переходит в высокоэластическое состояние. Растворим в ароматических углеводородах, алифатических кетонах, эфирах, нерастворим в спиртах, насыщенных углеводородах, растительных маслах. Стоек к кислотам и щелочам, набухает в ледяной уксусной кислоте. Хрупок, прозрачен, горит коптящим пламенем	Лабораторная посуда, бытовая под хрусталь, люстры, фотокассеты, оптические детали, ведра, лейки, вешалки, подставки для яиц, сиденья для унитазов, раковины, детские ванночки, умывальники, хозяйственные шкафы, аптечки, облицовочные плитки, светильники, туалетные приборы, расчески, щетки, приборы для бритья	Литье под давлением, экструзия, механическая обработка (резка, сверление)	Нельзя использовать посуду из полистирола для жидких и горячих продуктов – остатки стирола в полимере ядовиты. Нельзя мыть изделия из полистирола органическими растворителями: только водой с моющими средствами

1	2	3	4	5
Ударопрочные полистиролы: полистирол + 10-15 % синтетического каучука (УП), полистирол + нитрильный каучук (СНП), сополимер стирола с акрилонитрилом (СИ).	Прочнее полистирола, менее хрупок, однако химическая стойкость ниже	Тара, облицовочные материалы, фотопринадлежности, корпуса авторучек. Из полимеров МС и АБС–спидометры, стрелки, шкалы, подфарники, козырьки, приборные щитки, линейки, лекала, детали сантехники, мебели. Из сополимеров СН и МСН–корпуса телефонов, фото киноаппаратуры, радиоприемников и магнитофонов, авторучки		
Политетрафторэтилен (тефлон, фторопласт-4)	Т размягчения = 327...С, Т разложения = 415...С. Детали из тефлона могут работать при 250°С и выше. По химической стойкости превосходят все известные материалы, Мягок, коэффициент трения мал	Узлы трения в радиотехнике и холодильной промышленности. В быту антиадгезионные покрытия на сковородках, кастрюлях, утюгах, лыжах	Спекание. Механическая обработка – резка, сверление	
Этролы (ацетилцеллюлозные, ацетобутиратцеллюлозные)	Т размягчения = 100–110...С, Т разложения = 230...С. Стойки к действию растительных и минеральных масел. Не горят, мало электризуются, светостойки	Штурвалы, приборные щитки в автомобилях, кораблях, самолетах, ручки, оправы для очков, радиодетали, телефонная аппаратура, пуговицы	Литье под давлением, прессование. Экструзия, горячее штампование. Полируются, склеиваются	Технологические добавки – пластификаторы, эфиры фталевой и фосфорной кислот, стабилизаторы, красители, наполнители. Легко окрашивается, имитируют слоновую кость, перламутр, бронзу
Полиформальдегид (полиоксиметилен)	Т размягчения = 150°С, Т плавления = 175–180°С, Стабилизированный полиформальдегид выдерживает до 250°С. Стоек к алифатическим, ароматическим и галогенсодержащим углеводородам, спиртам, эфирам, превосходит в этом отношении ПЭ. Разрушается лишь в сильных кислотах и щелочах, Материал цвета слоновой кости, малый коэффициент трения, большая ударная прочность и износостойкость	Перспективный конструкционный материал для многих бытовых приборов, небьющейся посуды, авторучек, дверных ручек	Литье под давлением, экструзия	Изделия эксплуатировать до 120...С. Техно- логические добавки антиоксиданты, предотвращающие термоокислительное разложение и мочевины, поглощающая остатки мономера формальдегида

1	2	3	4	5
Поликарбонаты (дифлон, лексен, магралон)	Т размягчения > 150°C, некоторые виды > 300°C. Стойки к воде, разбавленным кислотам и щелочам, окислителям, алифатическим углеводородам, жирам и минеральным маслам. В спиртах и ацетоне набухают, в хлорбензоле и дихлорэтано растворяются, в крепких щелочах разрушаются. Хорошие механические и диэлектрические свойства, высокая стойкость к старению да- же в кипящей воде. Начинают гореть при высоких температурах и сами гасятся. Прозрачны.	Важнейший перспективный полимер для товаров народного потребления: корпуса радиоаппаратуры, футляры для инструментов, шестерни, болты, гайки, детали машин, трубы, краны, насосы, тара для перевозки пищевых продуктов, посуда для горячей пищи	Все виды пластической деформации литье под давлением	
Реактопласты				
Фенопласт (на основе фенол-формальдегидной смолы)	Трудногорючи, выдерживают без изменений длительное воздействие 125°C. При 250°C и выше обугливаются. Стойки к воде, растворам кислот и солей, органических растворителей, масел, бензина, коррозионностоек. Не подвержены старению, устойчивы к действию плесени, обладают фунгицидными свойствами так же, как и фенол. Отличные диэлектрические и физико- механические свойства	Электротехнические изделия (выключатели, розетки), корпуса электроустановочной аппаратуры	Горячее прессование. Механическая обработка – резка, сверление, склепка клеями для пластмасс	Изделия из фенопластов окрашены в коричневый и черный цвет. Наполнители – древесная мука, тальк, каолин, очесы, ас- бест, графит до 50–70 %. Избегать контакта с пи- щей – остатки формальдегида ядовиты
Аминопласты (на основе аминоформальдегидных, меламино-формальдегидных смол, мочевиноформальдегидных смол)	Бесцветный светостойкий материал. Большая твердость, высокая теплостойкость и механическая прочность. Устойчивы к действию воды, слабых кислот и щелочей, нефтепродуктов и растворителей. Относительно устойчивы к действию плесневых грибов, так как формальдегид является фунгицидом. Разрушаются сильными кислотами и щелочами. Не горят, но при 200°C и выше разрушаются, обугливаются, выделяя аммиак, амины, формальдегид и др. Хорошо окрашиваются. Хорошие диэлектрики.	Посуда, галантерейные изделия, колпачки и абажуры для ламп, кнопки, корпуса штепселей и выключателей, детали радиотелевизионной и телефонной аппаратуры. Слоистые пластмассы на основе бумаги, ткани, древесной шпонки, идут на отделку мебели, особенно кухонной	Горячее прессование. Механическая обработка – сверление, резка, склеивание клеями для пластмасс	Изделия из аминопластов ярко окрашены. Наполнители – сульфитная целлюлоза, хлопковые очесы, древесная мука, асбест. Мелалит нельзя использовать для горячей пищи.

Отличительные свойства полимеров и материалов на их основе

Положительное свойство полимерного материала	Значение свойства <i>в сравнении</i>	
	Полимерный материал	Металл
1	2	3
1. Малая плотность (d) большинства крупнотоннажных полимеров, d , кг/м ³	910-1700	Медь (Cu) 8960
2. Хорошие электроизоляционные свойства, а именно, высокое удельное объемное электрическое сопротивление, ρ , ом·см	ρ ПЭ = $10^{17} - 10^{18}$ ρ ПВХ = $10^{11} - 10^{16}$ ρ ПС = $10^{18} - 10^{19}$	ρ меди (Cu) $1,55 \cdot 10^6$
3. Высокие тепло-, звукоизоляционные свойства, а именно, низкий коэффициент теплопроводности λ , Вт/(м·К)	λ целлюлозы = 0,057 λ пенопластов на основе полистирола = 0,025-0,04 λ ПЭНД = 0,42 - 0,44	λ Cu = 465,2
4. Хорошая химическая, радиационная, водо-, и атмосферостойкость	По пятибалльной шкале у политетрафторэтилена (ПТФЭ, иначе фторопласта) - 5 баллов. Срок эксплуатации - > 10 лет. Потеря прочности большинства разных марок фторопластов при выдержке в течение 1-6 мес. при 20-100 ⁰ С составляет 0-3 %. Прочность ПЭ после 12 лет эксплуатации падает не более чем на 20-25%.	Корродируют в агрессивных средах, в воде и на воздухе
5. Высокая стойкость к действию микроорганизмов.	Разрушающее действие бактерий на полимеры начинается только после их деструкции под действием УФ-лучей, на что требуется от нескольких до десятков лет.	-
6. Способность некоторых полимеров (эластомеров) проявлять большие и обратимые деформации (высокоэластичность), например, приобретать значительные относительные удлинения ϵ при растяжении, %	ϵ каучуков достигает 800-1000 %	ϵ металлов = сотые доли %

Окончание табл. 8

1	2	3
7. Способность формировать пленки и волокна из расплавов или растворов полимеров	Наиболее распространенные пленко- и волокнообразующие полимеры: полиэтилен (ПЭ), поливинилхлорид (ПВХ), полиамиды (ПА), полипропилен (ПП), поливиниловый спирт (ПВС), нитроцеллюлоза (НЦ) и др.	-
8. Хорошие клеящие свойства расплавов полимеров или растворов полярных полимеров. Высокий предел прочности $\sigma_{отр.}$ клеевого слоя при отрыве, МПа	$\sigma_{отр.}$ каучуков = 1,1 - 1,5 $\sigma_{отр.}$ отвержденных мочевиноформальдегидных олигомеров = 2,0 - 3,0 $\sigma_{отр.}$ отвержденных фенолоформальдегидных олигомеров = 13 - 14 $\sigma_{отр.}$ полиуретанов, полиамидов = 20 - 30 $\sigma_{отр.}$ эпоксидных смол = 40 - 60	-
9. Возможность и легкость изготовления изделий разнообразной формы и красивого внешнего вида, с глянцевой поверхностью, хорошо окрашивающиеся и т.д.	Наиболее подходящие полимеры для этих целей: полипропилен (ПП), полистирол (ПС), полиэтилен (ПЭ), поливинилхлорид (ПВХ), эфиры целлюлозы и др.	Изготовлен ие изделий трудоёмко

Физико-механические свойства ПМ разнообразны, поэтому из них могут быть изготовлены как жесткие, упругие, так и гибкие, кожеподобные и каучукоподобные материалы. Жесткие, наполненные и особенно слоистые пластики имеют высокую механическую прочность, что в сочетании с малой плотностью ставит их в ряд важных и часто незаменимых конструкционных материалов для многих непродовольственных товаров.

Существенным преимуществом ПМ, по сравнению, например, с металлами, является высокая стойкость к действию воды и многих химических реагентов (растворов солей, кислот и щелочей). Поэтому пластмассы широко применяются для изготовления бытовых изделий, а также в химическом машиностроении в качестве антикоррозионного материала, не требующего специальных защитных покрытий. Высокой химической стойкостью обладают фторопласты, полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен, полистирол и поливинилхлорид.

Из них фторопласт-4 отличается исключительно высокой стойкостью к действию растворителей и химических реагентов: он не растворяется и не набухает ни в одном из известных растворителей – выдерживает без изменений последовательную обработку в концентрированных кислотах (серной кислотой 24 года при 290°C),

смеси азотной и соляной кислот – 24 года при 100°C.

Готовые изделия из ПМ, как правило, не требуют декоративных покрытий, так как имеют обычно гладкую блестящую поверхность, придающую им красивый внешний вид. Способность многих пластических масс окрашиваться практически в любой цвет используется как ценный материал в строительстве, для художественных изделий, а также для имитации слоновой кости и др.

Коэффициент использования материала при переработке ПМ в изделия достигает 0,55...0,98, тогда как у металлов при механической обработке – 0,2...0,6, при литье – 0,6...0,80.

Отдельные пластики, например, фторопласт-4, полиакрилаты и кремнийорганические смолы имеют высокую теплостойкость (до 300°C и выше).

Обладая отличными диэлектрическими свойствами, ПМ широко используются как электроизоляционные материалы. Такие пластики, как полиэтилен, полистирол, политетрафторэтилен, являются наилучшими диэлектриками.

Такие ПМ, как полиметилметакрилат, полистирол, поликарбонаты и другие бесцветные материалы, обладают хорошей прозрачностью. По пропусканию ультрафиолетовых лучей они в десятки раз превосходят силикатные стекла.

Наряду с достоинствами, ПМ имеют и недостатки. Так, под действием кислорода воздуха, влаги, света, механических и термических воздействий ПМ стареются. В результате постепенно происходящих процессов окисления и других химических изменений, связанных с нарушением структуры полимера, снижается эластичность, повышаются жесткость, хрупкость и водопоглощаемость полимеров, появляются трещины, ухудшается внешний вид изделий. Эти нежелательные явления частично или полностью могут быть устранены путем наиболее рационального выбора состава полимера, удаления вредных примесей, введение небольших добавок стабилизаторов (противостарителей).

При использовании в условиях повышенной температуры отдельные ПМ оказываются недостаточно теплостойкими. Многие из них длительно сохраняют твердость и форму изделий лишь при температуре ниже 100°C, хотя для бытовых изделий такая теплостойкость вполне достаточна. Недостатками ПМ являются также большой коэффициент термического расширения, сильная электризуемость, проявление хладотекучести, повышенная горючесть. Эти особенности надо знать и учитывать при выборе ПМ для конкретных условий использования изделий из ПМ.

4.1. Влияние структуры полимеров на их свойства

Свойства полимеров и изделий из них определяются химическим составом и строением, а также надмолекулярной структурой, то есть взаимным расположением макромолекулярных цепей относительно друг друга. При отсутствии в макромолекулах сильно взаимодействующих полярных групп ($-\text{OH}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Cr}$, $-\text{COOH}$ и др.) сочетание линейных и разветвленных цепей приводит к образованию относительно гибких надмолекулярных структур. Полимер в этом случае имеет высокоэластические свойства при обыкновенной или при повышенной температуре. Как правило, он хорошо растворяется в подходящих растворителях.

Наличие в цепях полимеров полярных групп, обуславливающих сильное межмолекулярное взаимодействие, приводит к образованию сравнительно жестких надмолекулярных структурных элементов. Такие полимеры обладают большей твердостью и более стойки к действию растворителей. Полимерные материалы из них прочны, но более жестки.

При отсутствии полярных групп в макромолекулах получают мягкие, эластичные, но недостаточно прочные полимерные материалы. Примером относительно мягких и эластичных полимеров являются каучуки, а полимеров с жесткими цепями – полиамиды, полистирол, фенолоформальдегидные смолы.

Образование крупных структурных элементов надмолекулярных структур в линейных и разветвленных полимерах протекает, благодаря взаимодействию между отдельными атомными группировками соседних цепей, преимущественно за счет водородных связей и типичных межмолекулярных (вандерваальсовых) сил.

Интенсивность межмолекулярных сил, как известно, связана с величиной дипольного момента молекул, с их полярностью. Чем выше полярность (дипольный момент), тем сильнее межмолекулярное взаимодействие. Введение полярных групп ($-\text{OH}$, $-\text{CN}$, $-\text{COOH}$ и др.) и несимметричность строения молекул усиливает их полярность, а это увеличивает твердость, прочность и теплостойкость ПМ, но снижает его морозостойкость и диэлектрические свойства. Присутствие ароматических ядер в цепи макромолекул (например, полистирола) также усиливает полярность молекул и всегда приводит к повышению жесткости, возрастанию температуры плавления и понижению растворимости полимеров.

Боковые цепи увеличивают расстояние между макромолекулами и снижают интенсивность их взаимодействия между собой, так как

межмолекулярные силы действуют на расстоянии не более 5Å. Полимеры с разветвленными макромолекулами более эластичные и морозостойки, но имеют меньше величины плотности, механической прочности и теплостойкости. Межмолекулярное взаимодействие оказывает решающее влияние на характер надмолекулярной структуры полимера. Наличие сильно взаимодействующих полярных группировок приводит к более упорядоченному расположению макромолекул полимера относительно друг друга. При относительно слабом межмолекулярном взаимодействии возникают менее упорядоченные.

4.2. Технологические свойства полимерных материалов

Под технологическими свойствами полимеров понимают совокупность их характеристик, определяющих выбор процесса переработки. К основным технологическим свойствам полимеров относятся:

- реологические свойства;
- теплофизические свойства;
- стабильность полимеров;
- физические характеристики материалов в твердом состоянии.

Ниже кратко описываются важнейшие из них:

1. Реологические свойства. Определяют поведение ПМ при его деформировании в твердом и жидком агрегатном состоянии. Они имеют первостепенное значение при выборе метода переработки и других целей.

Реологические свойства подразделяют на:

- вязкостные;
- высокоэластические;
- релаксационные.

Вязкостные свойства определяют механизмы и процессы вязкого течения, т.е. развитие необратимых (пластических) деформаций и саму возможность придания полимеру требуемой формы.

Высокоэластические свойства характеризуют способность материала развить и накапливать (запоминать) при течении обратимые (вязкоэластические) деформации.

Релаксационные свойства определяют процессы релаксации касательных и нормальных напряжений, высокоэластической деформации, ориентации макромолекулярных цепей и т. д.

2. Теплофизические свойства и структурные характеристики. Теплофизические свойства определяют отношение ПМ к нагреванию и охлаждению (коэффициенты тепло- и температурнопроводности,

удельные теплоемкости и т. п.) и подчиняются законам термодинамики и теплопередачи. Эти свойства характеризуются изменением объема полимера при воздействии температурных полей (тепловое расширение и сжатие материалов), термомеханическим и структурным превращением (агрегатные, физические и фазовые состояния и переходы, например, стеклование и кристаллизация) и другими особенностями поведения полимера при переработке.

3. *Стабильность полимеров.* Стабильность полимеров – это их комплексная характеристика, оценивающая стойкость полимера к термоокислительной, гидролитической и механической деструкции в процессах его подготовки (сушки, измельчения, смешения и т. п.) и переработки. Реакции полимеров под напряжением во многом определяют не только реологические свойства и выбор температурно-скоростных режимов переработки, но и комплекс свойств и эксплуатационных характеристик получаемых изделий.

4. *Физические характеристики полимеров в твердом состоянии.* Эта группа технологических свойств определяет такие важные процессы, как дозирование полимера, его захват рабочими органами перерабатывающих машин, уплотнение (при прессовании, экструзии) и существенно влияет на выбор конструкций дозаторов, зоны загрузки экструдеров, полостей пресс-форм и т.п. Физические характеристики включают коэффициент трения, насыпную плотность, гранулометрический состав, сыпучесть, склонность к агломерации и слеживанию и др. характеристики сырья.

4.3. Виды и применение строительных пластмасс

На основе полимеров выпускают современные, максимально готовые к применению материалы и изделия различного назначения. Большая доля полимерных материалов строительного назначения – материалы для полов.

Материалы для покрытия пола разделяют на рулонные, плиточные и мастичные. Эти материалы отличаются износоустойчивостью, гигиеничностью, эластичностью, достаточной долговечностью. По основному сырью рулонные материалы разделяются на поливинилхлоридные, алкидные, резиновые, коллоксилиновые и на основе синтетических волокон, а плиточные полимерные изделия, кроме того, – на кумароновые, фенолитовые, полимерцементные и полимербетонные.

По структуре различают материалы бесподосновные (одно- и многослойные) и с подосновой (тканевой, пленочной, картонной и

теплозвукоизолирующей). Теплозвукоизолирующая подоснова может быть волокнистой, пористой и пробковой. В зависимости от жесткости плиточные изделия делят на жесткие, полужесткие и гибкие, а рулонные полимерные материалы все относятся к гибким. Внешний вид материалов определяется их формой, цветом и фактурой. По форме они могут быть квадратными, прямоугольными, полосовыми, фигурными и «размером на помещение», а по цвету – одно- и многоцветными, с гладкой, рифленой, тисненой и ворсовой фактурой.

Рулонные материалы для полов представлены различными видами линолеума (от лат. *linum* – лен, ткань и *oleum* – масло). Наиболее широко применяют поливинилхлоридный (ПВХ) линолеум, на долю которого приходится более 70% общего выпуска полимерных материалов для полов.

Поливинилхлоридный много- и однослойный линолеум без подосновы (ГОСТ 14632) изготавливают вальцово-каландровым или экструзионным способом из поливинилхлорида, пластификатора (обычно это дибутилфталат), порошкообразных наполнителей (тальк, мел, каолин и др.), пигментов и различных добавок. Предназначен для покрытия полов в жилых помещениях, общественных и производственных зданиях, кроме помещений с интенсивным движением, воздействием абразивных материалов, масел и жиров.

В многослойном линолеуме верхний лицевой слой содержит большее количество полимера, чем нижний слой, и соответственно, меньшее количество наполнителя, благодаря чему обладает повышенной износостойкостью и эластичностью. Нижний несущий слой содержит большее количество наполнителя с целью повышения твердости и снижения стоимости. На лицевой стороне имеется прозрачная ПВХ пленка, часто с декоративным печатным рисунком. Слои могут формироваться последовательно в процессе производства линолеума или изготавливаться отдельно, а затем дублироваться. Линолеум укладывают на основания, обеспечивающие тепло- и звукоизоляцию. К основанию линолеум приклеивается мастикой.

Глифталевый (алкидный) линолеум производят в ограниченных количествах. В качестве исходного сырья применяют глицерин, фталевый ангидрид, растительные масла и их заменители и некоторые добавки. Наполнителями служат пробковая и древесная мука, молотые сланцы и др. Недостатками глифталевого линолеума являются повышенная хрупкость, склонность к трещинам и изломам. Алкидный линолеум, изготавливаемый на базе алкидных смол, служит для покрытия полов в жилых, общественных, детских, лечебно-профилактических и производственных зданиях, в железнодорожных

вагонах, вагонах метрополитена и других поверхностей, не подвергаемых воздействию кислот, щелочей и растворителей.

Резиновый линолеум – релин (ГОСТ 16914) – многослойный. Для верхнего слоя используют цветную резину, для нижнего – обычно смесь из старой дробленой резины и битума. Релин выпускают также на теплозвукоизолирующей подоснове и поставляют в виде ковров размером на комнату. Водопоглощение релина не более 1 %. Рекомендуемые области применения зависят от типа релина: от полов в жилых, общественных, производственных зданиях и в вагонах наземного транспорта до полов в хирургических операционных и специальных лабораториях.

Коллоксилиновый (нитроцеллюлозный) линолеум производят однослойным без подосновы. Коллоксилин – продукт нитрации древесной или хлопковой целлюлозы. Этот вид линолеума имеет характерный красный или коричневый цвет и обладает высокой гибкостью даже при отрицательных температурах. Его недостатки – повышенная возгораемость, недостаточная химическая стойкость, истираемость при действии абразивных материалов (песка, металлической стружки и т.д.).

Натуральный линолеум производится из льняного масла, живицы (сосновой смолы), древесной муки, пробковой муки, порошка известняка, цветных и белых пигментов, джутовой ткани, т.е. из натурального сырья. На современном рынке строительных материалов натуральный линолеум представлен в основном мармолеумом и артолеумом голландской фирмы Forbo. Натуральный линолеум применяют в общественных зданиях, медицинских учреждениях, детских садах, школах и проч. Он долговечен (срок службы до 30 лет), противостоит большим нагрузкам, в том числе высоким точечным нагрузкам (груженные тележки, больничные койки, мебель на роликовых колесиках и т.д.), не самовоспламеняется, не плавится, возможна его сухая уборка, он гигиеничен, обладает антибактериологическими свойствами. Высоки его декоративные свойства: листы можно соединять сваркой, вваривая декоративный шнур для сварки в шов. Благодаря натуральным компонентам такой линолеум является полностью биоразлагаемым.

В маркировке импортных линолеумов применяются условные обозначения согласно европейским нормам EN. В ряде случаев применяются условные обозначения технических характеристик линолеума по классификации UPEC, например, U – стойкость к истиранию (U0- U4): U2 – для жилых помещений, U3 – для общественных зданий, кроме помещений, в которые входят с улицы, U4

– то же, что и U3, но без ограничений по контакту с улицей. Норма EN 685 использует в классификации линолеумов значки – пиктограммы, которые отражают характеристики и области применения линолеумов. Например, пиктограмма «Домик» означает применение в жилом секторе, «Здание» – в общественном секторе, «Фабрика» – на промышленных предприятиях. Более детально: «Кровать» – для спальни, «Игрушки» – для детской, «Спираль» – для отопляемого пола и т.д.

Плитки для пола бывают поливинилхлоридные, фенолитовые, кумароновые и др. Также выпускаются резиновые плиты, дорожки и коврики и коврики из алкидного линолеума. Плиточные покрытия имеют ряд преимуществ перед рулонными: они более экономичны при укладке на нестандартных территориях, дают множество вариантов узоров и дизайнерских решений, удобнее при транспортировке, обеспечивают возможность более легкого доступа к проводам и коммуникациям, уложенным под покрытием пола, их можно легко заменить при повреждении.

Синтетические ковровые покрытия (типа «Ворсонит», «Ворсолин», «Ковроплен» и др.) используют как основное покрытие пола, заменяющее линолеум, паркет, или в качестве вторичного покрытия, укладываемого насухо. Ковровые покрытия сваривают или склеивают в ковер «размером на комнату». К основанию их приклеивают мастиками. Они обладают высокими тепло- и звукоизоляционными свойствами, но уход за ними достаточно труден. Настилка таких полов целесообразна в гостиницах, офисах и других помещениях с малой интенсивностью движения и отсутствием загрязнений.

Покрытие для полов рулонное на основе химических волокон «Ворсонит» (ГОСТ 26149-84) получают иглопробивным способом из смеси химических штапельных волокон с добавлением отходов химических и натуральных волокон с последующей пропиткой полимерным связующим. Покрытие и готавливают одноцветным и многоцветным, с гладкой или тисненой лицевой поверхностью.

Покрытие для полов рулонное на основе синтетических волокон петлевое «Ворсолин» (ТУ 21-29- 12-77) – двухслойное покрытие, получаемое путем закрепления ворсовой пряжи в поливинилхлоридном связующем. Верхний слой покрытия представляет собой петлевой ворс из пряжи, состоящий из синтетических волокон или из смеси синтетических и химических волокон. Нижний слой – поливинилхлоридная подоснова. «Ворсолин» предназначен для покрытия полов в коридорах детских учреждений, гостиниц,

библиотек, театров, читален, ресторанов, в кабинах автомашин. Не рекомендуется для помещений с повышенной влажностью.

Ковровое поливинилхлоридное покрытие на синтетической подоснове с печатным рисунком «Ковроплен» (ТУ 400-1-184-79) – рулонный дублированный материал, состоящий из двухслойной нетканой основы с печатным рисунком и прозрачной поливинилхлоридной пленки. Предназначен для полов жилых зданий, а также для использования в виде дорожек в коридорах и холлах. Длина рулонов не менее 15 м, ширина 1200-1500 мм, толщина – 4,5 мм.

Главный недостаток ворсовых покрытий – выделение в окружающую среду мельчайших волокон. Что может являться причиной аллергической реакции.

Помимо синтетических производятся ковровины из волокон натурального происхождения (льна, хлопка, джута, кокосового волокна, шерсти и проч.).

Мастичные бесшовные покрытия – монолитные покрытия полов, выполняемые из подвижных саморастекающихся полимерсодержащих мастик по предварительно подготовленному основанию или стяжке. В мастичные составы входит жидкий полимер (эпоксидный, полиуретановый, акриловый, полиэфирный и т.д.), наполнитель, пигмент и другие добавки. Меняя составы, варьируя толщину покрытия (0,5-2,5 мм и более), можно в зависимости от предъявляемых требований получать износостойкие, прочные, эластичные, декоративные, долговечные покрытия, обладающие рядом специфических свойств: бесшумностью, химической стойкостью, гигиеничностью, простотой ухода и проч. Для придания повышенной декоративности в поверхностный (лаковый) слой покрытия вводят мозаичные хлопья. В зернистые бесшовные полы в качестве наполнителя вводятся высевки гранита и песка. Наполнитель в антистатических покрытиях – графит, а в верхний слой таких покрытий добавляют медный порошок или графитовые волокна.

Ламинат (от англ. *lamine* – «изделие из слоистого материала») – напольное покрытие, состоящее из нескольких слоев. *Защитный верхний* слой представляет собой высокопрочную полимерную пленку из меламиновой или акриловой смол («ламинирование», давшее название всему изделию). Этот слой бывает однослойным или многослойным, может содержать микроскопические минеральные частицы (например, корунд), а также подвергаться дополнительной обработке для повышения прочности материала. Верхний слой обладает высоким сопротивлением истиранию и другим механическим воздействиям, химикатам, загрязнению, воздействию солнечных лучей.

Следующий слой – *декоративный*, представляющий собой пропитанную смолой бумагу с нанесенным на нее рисунком, имитирующим различные породы древесины или другие материалы, например, гранит, мрамор, металл, песок, графит и др. Имеются коллекции ламината с цветным изображением различных предметов: цветов, фруктов, шахматной доски и т.п. Основной *несущий* слой – древесно-волоконистая плита ДВП или древесно-стружечная плита ДСП очень высокой плотности (HDF – High Density Fiberboard – «древесная плита высокой плотности»), имеющая высокую механическую прочность, жесткость, устойчивость к длительным нагрузкам, ударопрочность, прочность на излом, неизменность геометрических параметров, водостойкость.

Стабилизирующий нижний слой (оборотный лист) представляет собой бумагу, пропитанную меламиновой смолой и служит для компенсации остаточных напряжений (стабилизация формы после ламинирования), а также для дополнительной защиты от влаги. Слои соединяются друг с другом прессованием.

Согласно Европейским нормам ламинат делится на классы в зависимости от износостойкости, и, соответственно, разные классы рекомендуются для помещений с различной интенсивностью движения. Так, самый низкий класс 21 рекомендуется для домашних помещений с низкой проходимостью (спальня, гостиная), а самый высокий класс 33 – для коммерческих помещений с повышенной проходимостью (торговые дома, офисы с высокой посещаемостью).

Трубы из пластмасс находят все более широкое применение в строительстве, вытесняя традиционные стальные и чугунные. Пластмассовые трубы легче металлических в 4-5 раз при одинаковой пропускной способности. Они не подвержены коррозии и не покрываются отложениями.

Полимерные трубы на основе термопластов (полиэтилена, полипропилена, поливинилхлорида и др.) обладают невысокой теплостойкостью (не более 60-800С) и рекомендуются для холодного водоснабжения и канализации.

Наибольшее распространение получили *полиэтиленовые трубы*. Для горячего водоснабжения и отопления рекомендуются трубы из «сшитого» полиэтилена («сшивка» линейных молекул). Такой «сшитый» полиэтилен обладает повышенной прочностью, теплостойкостью и стойкостью к УФ-излучению. По трубам из такого полиэтилена допустима транспортировка воды температурой до 95°С. В маркировке изделий «сшитый» полиэтилен обозначается PE-X (буква X указывает на то, что полимер «сшит»). Трубы из сшитого полиэтилена

составляют более половины от общего выпуска полимерных труб.

Полипропиленовые трубы в производстве полимерных труб занимают второе место. Физико-механические и термические свойства полипропилена близки к сшитому полиэтилену, но в отличие от последнего он более жесткий. Поэтому полипропиленовые трубы выпускаются, как правило, в виде мерных отрезков, что менее удобно при транспортировке и требует большого количества соединительных элементов при монтаже.

Поливинилхлоридные трубы в производстве полимерных труб занимают третье место. Присутствие хлора в ПВХ ограничивает применение таких труб для водоснабжения. Положительным свойством поливинилхлорида является его пониженная горючесть и повышенная химическая стойкость по сравнению с другими полимерами. Основные области применения поливинилхлоридных труб водосточные системы и канализация.

Полибутен (PB) – полимер из группы полиолефинов, как полиэтилен и полипропилен. Полибутен характеризуется высокими прочностными показателями, стойкостью к УФ-излучению и повышенной теплостойкостью, приближаясь в этом отношении к "сшитому" полиэтилену. Трубы из полибутена более эластичны, чем из полипропилена, и хорошо зарекомендовали себя в сетях горячего водоснабжения и отопления (в частности, для устройства теплых полов). При 70°C и рабочем давлении в системе 0,3 МПа гарантируется 50-летний срок службы PB-труб. Максимальная температура эксплуатации таких труб +95 °C.

Трубы из термопластичных полимеров получают методом экструзии. Трубы имеют очень гладкую поверхность (шероховатость полимерных труб примерно в 10 раз ниже, чем стальных).

Скорость "старения" полимерных труб зависит в первую очередь от рабочей температуры и давления. Отличительная особенность полимерных труб в том, что они стареют по всей массе, в то время как коррозия стальных труб начинается с поверхности. Пластмассовые трубы разрушаются как бы "вдруг" и полностью, а в металлических – образуются свищи, которые можно заделывать, например, сваркой.

Полиэтиленовые, полипропиленовые и полибутеновые трубы соединяют сваркой горячим воздухом с использованием разнообразных соединительных элементов – фитингов. Поливинилхлоридные трубы обычно склеивают, реже сваривают. Трубы PE-X из "сшитого" полиэтилена не поддаются ни сварке, ни склейке. Для их соединения используют специальный латунный крепеж или неразъемные соединения с помощью развальцовываемых втулок. Полиэтиленовые и

поливинилхлоридные трубы для ненапорной канализации соединяются друг с другом и с фасонными деталями с помощью раструбов и резиновых прокладок.

Прозрачные ударопрочные трубы из полиметилметакрилата используют в пищевой и химической промышленности для транспортировки жидкостей. Из эластопластов делают гибкие шланги.

Металлополимерные трубы выпускаются двух типов. В первом случае между двумя приблизительно одинаковыми слоями полимера находится очень тонкий слой алюминиевой фольги. Сцепление алюминия с полимером обеспечивается клеевой прослойкой. При таком решении обычно в качестве полимера используется "сшитый" полиэтилен, и труба в этом случае обозначается PEX-Al-PEX.

Во втором случае алюминиевый слой располагается на наружной поверхности полимерной трубы и сверху защищается тонким слоем полимера. Сцепление в этом случае обеспечивается либо клеевыми слоями (труба PEX-Stabil), либо с помощью полимера, затекающего в перфорацию на алюминиевой трубе (PP-труба Фузиотерм Штаби). При производстве таких труб полоса алюминиевой фольги сворачивается вокруг полимерного сердечника и сваривается с помощью лазера.

Металлополимерные трубы в основном сохраняют все положительные свойства полимерных труб. Особенностью является способность легко гнуться и сохранять нужную форму. За счет большей жесткости они не требуют серьезных мер по закреплению при открытой проводке. Однако замораживание в заполненном водой состоянии может привести к нарушению монолитности алюминиевой части трубы. Кроме того, необходимо исключать контакт алюминия с другими металлами в местах соединений.

Стеклопластиковые трубы изготавливают из термореактивного полимера, который играет роль матрицы, и армирующего компонента – стеклянного волокна. Применяют эпоксидные и полиэфирные смолы, отверждаемые специальными отвердителями горячего и реже холодного отверждения. Принцип производства стеклопластиковых труб заключается в следующем:

- стекловолокно навивается на металлический сердечник и промазывается смолой; каждый последующий слой наматывается под углом 45° к продольной оси трубы и под 90° к предыдущему слою; толщина трубы зависит от рабочего давления и диаметра трубы;
- отверждение олигомера;
- нарезание резьбы на концах трубы.

Стеклопластиковые трубы предназначены для холодного ХВ (до 30°С) и горячего ГВ (до 75°С) водоснабжения и теплоснабжения (до

95°С). Стеклопластиковые трубы на эпоксидном связующем могут выдерживать нагрев до 130...150°С не теряя прочности и жесткости. Внутренний диаметр труб 80...310 мм, а длина до 12м. Толщина стенки труб, рассчитанных на давление 1,0 МПа, в зависимости от диаметра и назначения составляет от 2,3 до 5,5 мм. Трубы соединяются друг с другом и с фитингами клеерезьбовым методом. Герметичность стыка обеспечивается также конусностью стыковых частей трубы.

Погонажные изделия – длинномерные изделия различных профилей: плинтусы, поручни для лестничных перил, рейки, раскладки для крепления листовых материалов (закрывают швы между листами облицовочных материалов), наличники, накладки на проступи лестничных маршей, угловые полужесткие накладки для оформления внутренних и внешних углов, короба для электропроводки и т.п.

Изготавливают «погонаж» методом экструзии в основном из сырьевой смеси, содержащей суспензионный поливинилхлорид, пластификатор, стабилизатор, наполнитель, краситель. Погонажные изделия обладают коррозионной стойкостью, износостойкостью, биостойкостью, эластичностью, диэлектрическими свойствами, декоративностью.

Штучные изделия – вентиляционные решетки, санитарно-технические изделия и арматура (ванны, мойки, сифоны, смывные бачки, детали вентиляторов, отдельные детали в кранах-смесителях и т.п.). *Вентиляционные решетки* делают из ударопрочного полистирола методом прессования. Они легкие, декоративные, обладают высокой коррозионной стойкостью.

Для получения *санитарно-технических изделий* применяют полиметилметакрилат, ударопрочный полистирол, полипропилен, полиамиды, стеклопластики. Изделия отличаются малой массой (пластмассовая ванна примерно в 10 раз легче эмалированной), коррозионной стойкостью. Изделия из пластмасс дешевле фаянсовых и чугунных.

Отделочные материалы на основе пластмасс могут быть листовыми, пленочными, окрасочными.

Для **внутренней отделки** стен наибольшее распространение получили декоративные бумажно-слоистые пластики, полистирольные плитки, рулонные пленочные материалы.

Декоративные листы, плиты, панели, плитки. Бумажно-слоистый декоративный пластик (ГОСТ 9590) получают горячим прессованием специальных видов бумаги, пропитанной синтетическими термореактивными полимерами. Применяют его для облицовки стен жилых, общественных и производственных зданий, транспортных

средств, дверных полотен и т.д. Пластик выпускают в виде листов размером до 3000x1600 мм при толщине 1-3 мм. Лицевая поверхность может быть любого цвета, однотонной или с рисунком (под дерево, ткань и т.п.), глянцевой или матовой. Пластик хорошо подвергается механической обработке (сверлится, режется), обладает высокой для пластмасс поверхностной твердостью, износо- и теплостойкостью (выдерживает нагрев до 130°C), не портится от действия различных моющих средств, растворов кислот и щелочей, органических растворителей и минеральных масел.

Другие листовые материалы для внутренней отделки: *листы из непластифицированного поливинилхлорида* (ГОСТ 9639) – листовый винилпласт – применяется для облицовки внутренних стен промышленных зданий, на которые воздействуют различные кислоты и щелочи, *листы из ударопрочного полистирола, поливинилхлоридные рельефные облицовочные листы* – для облицовки стен и потолков в общественных и производственных зданиях, кроме детских и лечебных учреждений, а также кроме путей эвакуации во все типах зданий.

Полистирольные декоративные плиты «Полиформ» предназначены для отделки стен и потолков в административных, общественных, культурно-бытовых зданиях, кроме коридоров, холлов и других помещений, служащих путями эвакуации. Их можно использовать также для устройства передвижных перегородок и элементов интерьера.

Декоративные поливинилхлоридные панели «Полидекор» служат для облицовки стен административных зданий и культурно-бытовых учреждений. *Полистирольные облицовочные плитки* применяют для облицовки санитарных узлов, торговых и бытовых помещений, кроме помещений с нагревательными приборами открытого огня, а также детских учреждений и лестничных клеток.

Зеркальные пластиковые панели изготавливаются из полистирола с защитной полиэтиленовой пленкой на поверхности. Они могут быть просто зеркальными тонированными, на самоклеящейся основе или без нее. Поверхность панелей может быть сплошной (гладкой) или составной (из квадратиков, полосок и т.д.), что достигается путем нанесения надрезов на поверхность. Панели достаточно гибкие; их можно использовать для облицовки колонн, пилонов и других конструкций со скругленными поверхностями. Панели выпускаются с широкой гаммой расцветок и рисунков, в том числе с голографическими изображениями для баров, дискотек и т.д.

Декоративные рулонные пленочные материалы – один из наиболее перспективных видов пластмасс для внутренней отделки. Различают

отделочные пленки безосновные и с подосновой (бумажной, тканевой). *Безосновные пленочные материалы* – тонкие полимерные (в основном, поливинилхлоридные) пленки, окрашенные по всей толщине и имеющие с лицевой стороны рисунок или тиснение, имитирующие древесину, ткань, керамическую плитку и т.п. Кроме полимера сырьевая смесь содержит пластификатор, стабилизатор, пигмент. Пленку производят вальцово-каландровым способом в рулонах различной длины, шириной 1500-1600 мм. С тыльной стороны пленка может иметь слой из так называемого «неумирающего» клея, прикрытый специальной защитной бумагой. Безосновные пленки используются для отделки древесины, древесно-волоконистых плит, асбестоцементных листов и др.

Пленки на основе – рулонный материал, в котором цветная, обычно поливинилхлоридная, пленка сдублирована с бумажной или тканевой подосновой. *Пленка на бумажной основе*

«Изоплен» изготавливается промазным способом из поливинилхлорида, пластификаторов, наполнителей, пигментов. Применяется для внутренней отделки стен; выпускается в рулонах длиной 10,5-25 м, шириной – 0,47 м.

Другие виды поливинилхлоридных пленок: на бумажной основе – «Пеноплен» (вспененная пленка), декоративный рулонный материал «Девилон», отделочный материал «Полиплен»; декоративный рулонный вспененный материал на стеклохолсте, тканевый отделочный материал с клеевым слоем «Тексоплен» (на изнаночной стороне ткани имеется слой «неумирающего» клея, защищенного антиадгезионной бумагой) и проч. К материалам такого типа относятся так называемые моющиеся обои.

Полимерные материалы для отделки потолков. Для устройства *клеевых* потолков применяются панели и плиты из полистирола, например, декоративные плиты «Полиформ». Они просто наклеиваются на базовый потолок, предварительно очищенный от побелки и загрунтованный. Для приклеивания используется клей для полистирола или специальный клей для потолочных покрытий.

Натяжные пленочные потолки представляют собой тонкую виниловую пленку, натягиваемую на пластиковый каркас (багет), который может быть видимым или скрытым. Поверхность пленки может быть глянцевой или матовой, с имитацией замши или мрамора, разных расцветок. Натяжные потолки можно устанавливать в помещениях любой конфигурации, под любым наклоном или даже в разных плоскостях.

Подвесные потолки состоят из потолочных панелей и подвесной

несущей системы. Потолочные панели выпускают разных размеров квадратной и прямоугольной формы. Для устройства подвесных потолков предлагаются зеркальные декоративные панели из полистирола, минераловатные плиты на синтетическом связующем, опалоакриловые плиты, пропускающие 47% света.

Материалы для наружной отделки. Облицовочные листы и рейки (сайдинг) имитируют традиционные виды облицовки зданий – дерево, кирпич, природный камень. Наибольшее распространение для облицовки индивидуальных домов, торговых павильонов и других сооружений подобного типа приобрели материалы, имитирующие облицовочную доску «вагонку», – пластмассовые рейки под названием «сайдинг». Они имеют текстуру древесины и могут быть окрашены в любые цвета. Получают рейки экструзией из ПВХ-композиций, либо нанесением полимерных пленок на металлическую (алюминиевую) основу.

Листовые облицовочные материалы, имитирующие, например, кирпичную кладку, кладку из природного камня, изготавливают из композиций на основе термопластов. Необходимая текстура образуется путем горячего прессования листов-полуфабрикатов, которые могут быть окрашены как в массу, так и по поверхности.

Конструкционные материалы. К ним относят древесно-стружечные плиты (ДСП), древесно-слоистые пластики, стеклопластики, полимербетоны.

Древесно-стружечные плиты получают горячим прессованием из специально приготовленной стружки со связующим из карбамидных или фенолоформальдегидных смол с добавлением антисептика и антипирена. Плиты средней ($510-650 \text{ кг/м}^3$) и высокой плотности ($660-1000 \text{ кг/м}^3$) применяют как отделочный и конструкционный материал. Применяют ДСП для устройства перегородок, встроенной и обычной мебели, настилки черного пола и т.п. Недостаток ДСП – малая водостойкость и большие деформации набухания и усадки при увлажнении.

Древесно-слоистые пластики изготавливают горячим прессованием лущеного древесного шпона, пропитанного и склеенного фенолоформальдегидным полимером. Они имеют более высокие физико-механические свойства, чем исходная древесина, повышенную химическую стойкость, высокую водостойкость, низкую истираемость. Их применяют для изготовления балок, арок, ферм и других несущих конструкций, в качестве вспомогательных крепежных и монтажных элементов, для каркасных перегородок и других целей.

Стеклопластики – листовый материал, получаемый пропиткой

стеклянного волокна или стеклоткани термореактивными смолами с последующим их отверждением. Кроме стеклянных волокон возможно применение других волокон с большими прочностью и модулем упругости (например, углеродных). Стекловолокно или стеклоткань играют роль арматуры, благодаря чему обеспечивается высокая прочность материала при изгибе и растяжении (200-500 МПа) при относительно небольшой плотности (1500-1700 кг/м³).

Для пропитки стекловолокна чаще всего применяют ненасыщенные полиэфирные или эпоксидные смолы, обладающие высокой прочностью и адгезией к стекловолокну, а также химической стойкостью. Для стеклопластиков характерна высокая демпфирующая способность: они могут применяться в конструкциях, подверженных вибрации.

Выпускают три вида стеклопластиков: на основе рубленых волокон, ориентированных волокон и тканей или матов.

Стеклопластики с рубленным стеклянным волокном выпускают в виде *плоских и волнистых листов* на полиэфирном связующем, обладающим светопрозрачностью. Они могут быть различных цветов и применяются для устройства кровли промышленных зданий, теплиц и оранжерей, малых архитектурных форм, трехслойных светопрозрачных и глухих панелей ограждений и покрытий, оболочек и куполов, санитарно-технических изделий и т.д.

Стеклопластики с ориентированными волокнами (типа СВАМ – стекловолокнистый анизотропный материал) обладают большей прочностью (при растяжении до 1000МПа), легкостью, (плотность 1,8-2 г/см³), что в сочетании с химической стойкостью делает их эффективным материалом для строительных конструкций, емкостей и труб.

Стеклотекстолиты – стеклопластики на основе стеклянной ткани, получаемые горячим прессованием полотнищ ткани, пропитанных термореактивным полимером. Предел прочности при растяжении стеклотекстолита составляет 140-415 МПа, при сжатии – 350-420 МПа. Применяется для наружных слоев трехслойных стеновых панелей, для устройства оболочек и других строительных конструкций.

Стеклотекстолиты получают также прессованием пастообразной массы из полиэфирного полимера, стекловолокна, асбеста и порошкообразного наполнителя. Из этого материала формуют оконные и дверные блоки, фурнитуру, санитарно-технические изделия.

Полимербетоны – композиционные материалы на основе термореактивных полимеров: полиэфирных, эпоксидных, фенолоформальдегидных, фурановых и др. Заполнители выбираются в

зависимости от условий эксплуатации, например, для кислых агрессивных сред используются кислотостойкие заполнители – кварцевый песок, щебень из кварцита, базальта или гранита и т.п. Используют также бой кислотоупорного кирпича, кокс, антрацит, графит. Для уменьшения хрупкости в полимербетоны вводят волокнистые наполнители – асбест, стекловолокно и др. Наиболее высокие физико-механические свойства имеют полимербетоны на эпоксидных смолах.

Технология приготовления и уплотнения полимербетонов такая же как и цементных. Термообработка при 40-80°C значительно ускоряет процесс твердения. Применяют полимербетоны для химически стойких конструкций, износостойких покрытий, там, где высокая стоимость полимербетонов будет оправдана. Полимербетоны (полимеррастворы) хорошо склеиваются с цементным бетоном, поэтому его применяют для ремонта железобетонных конструкций. Отрицательные свойства полимербетонов – высокая ползучесть и старение.

Гидроизоляционные, герметизирующие и прочие материалы.
Мембранные покрытия делают для устройства кровель промышленных и общественных зданий с малыми уклонами и прочными и плотными основаниями. Мембрана делается из высокоэластичного резиноподобного полимерного материала с относительным удлинением 200-400% и высокой прочностью на растяжение и прокол. Материал мембраны сохраняет свои свойства в интервале температур от минус 60°C до плюс 100°C. Размеры мембранных полотнищ до 15x60 м (900 м²), и это обуславливает быстроту устройства кровельных покрытий больших площадей. Полотнища подаются на крышу в сложенном виде, разворачиваются и укладываются на основание. Возможна укладка мембран по старому кровельному ковру. Сверху мембрана пригружается и защищается от солнечных лучей засыпкой гравием или бетонными плитками. Такая крыша может быть эксплуатируемой.

Мастичные кровельные покрытия по сути – это полимерные мембраны, которые формируются прямо на поверхности крыши. Мастика, основным компонентом которой является жидкий каучук или другой эластомер, наносится на основание (как правило, бетонное) и после отверждения образует сплошную эластичную пленку. Особенно удобны мастичные материалы при устройстве узлов примыкания.

Подкровельные мембраны служат для защиты теплоизоляционного слоя скатных кровель от возможных протечек через неплотности кровельного покрытия и конденсата, образующегося при миграции водяного пара из теплого помещения наружу. Аналогичная проблема

возникает при устройстве вентилируемых фасадов с наружной теплоизоляцией.

Между кровельным покрытием и теплоизоляцией устанавливается специальная *диффузионная мембрана*, которая не должна пропускать капельно-жидкую влагу в сторону теплоизоляции и должна обеспечивать высыхание теплоизоляции в случае попадания в нее конденсата. Существует несколько видов диффузионных мембран: микроперфорированные, микропористые и микроволокнистые. В качестве исходного материала используется полиэтилен высокой плотности, обладающий хорошей эластичностью даже при низких температурах, водостойкостью и гидрофобностью. Сквозь ультратонкие отверстия не проходит капельно-жидкая влага, а пары воды проходят свободно.

Помимо диффузионных пленок защиту от конденсата выполняют специальные *антиконденсатные пленки* (разновидность гидроизоляционных) и *паронепроницаемые гидроизоляционные пленки*. Антиконденсатные пленки на внутренней поверхности имеют адсорбирующий слой ворсистой ткани, в котором конденсат удерживается и выветривается за счет циркуляции воздуха. Паронепроницаемый барьер состоит из трех слоев: внутреннего – арматурной сетки из полиэтиленовых полосок и двух внешних из полиэтиленовой пленки.

Герметизирующие материалы применяют для уплотнения швов между элементами сборных конструкций (панелей, блоков наружных стен и т.п.). Они должны обеспечивать эластичность для восприятия температурных и усадочных деформаций, а также не допускать проникания влаги через швы.

Герметизирующие мастики – пастообразные материалы, получаемые на основе пластично-вязких полимерных продуктов и обладающие хорошей адгезией к большинству материалов (бетону, металлу и т.п.), водонепроницаемостью, водо- и атмосферостойкостью. Их применяют для герметизирующей заделки стыков железобетонных элементов, покрытий кровель сложной конфигурации и проч. Мастики нагнетают в швы с помощью специального инструмента. В зависимости от сохранения своих первоначальных свойств мастики бывают нетвердеющие и твердеющие.

Нетвердеющая мастика изготавливается из полиизобутилена, мягчителя (нейтрального масла) и тонкодисперсного минерального наполнителя – мела, известняка или другого порошкообразного материала. Это густовязкая масса, сохраняющая пластичность во все время эксплуатации.

Твердеющие мастики. Тиоколовые мастики приготавливают перед началом работ путем тщательного смешивания тиоколовой пасты (тиоколовый каучук), вулканизирующей добавки, ускорителя вулканизации и разжижителя. В результате вулканизации смесь отвердевает непосредственно в шве и образуется эластичный, резиноподобный уплотнитель черного цвета. Другие мастики подобного типа (отверждающиеся) – полиуретановые и силиконовые.

Мастика изол – сложная смесь из резиновой крошки (измельченная отработанная резина), битума, кумароновой смолы, волокнистого наполнителя (асбеста) и антисептика.

Штучные герметики. Герметизирующие жгуты и ленты изготавливают на основе резины, полиуретана, синтетических каучуков. *Пороизол* – эластичные пористые жгуты на основе отработанной резины, применяемые для герметизации вертикальных и горизонтальных швов панелей наружных стен, для герметизации зазоров между оконными коробками и примыкающими панелями. *Гернит* – эластичные жгуты с водонепроницаемой пленкой на поверхности. Его изготавливают на основе негорючего полихлоропренового каучука. *Вилатерм* – жгуты белого цвета полые внутри, изготавливаемые из вспененного полиэтилена. *Герлен* – герметизирующая самоклеящаяся лента, представляющая собой нетвердеющую мастику, нанесенную на подложку из нетканого синтетического полотна. Герлен используют для герметизации швов в панельном домостроении, в тоннельных обделках, в стыках труб.

Монтажные пены представляют собой жидкие полимерные составы, вспенивающиеся и отверждающиеся на воздухе. Их используют для уплотнения швов при установке дверных и оконных блоков. Такой герметик обеспечивает не только гидроизоляцию, но и теплоизоляцию в герметизируемом шве.

Клеи на основе полимеров обладают высокой клеящей способностью к различным материалам (древесина, пластмассы, металлы, керамика, стекло, природные и искусственные камни), они биостойки, а многие из них и водостойки. Полимерные клеи можно разделить на три типа:

- на основе водных растворов и водных дисперсий полимеров – так называемые водоразбавляемые клеи (клеи ПВА – на основе поливинилацетатной дисперсии, «Бустилат» – на основе латекса бутадиенстирольного каучука);

- на основе растворов *термопластичных полимеров в органических растворителях* (нитроклей – раствор нитроцеллюлозы в ацетоне и амиллацетате, резиновый клей – раствор каучука в бензине,

перхлорвиниловый клей);

– на основе *отверждающихся жидких олигомеров* (эпоксидные, полиуретановые и др.). Клеевое соединение элементов строительных конструкций – один из самых прогрессивных методов в строительной технологии и в производстве строительных изделий. Прочность клеевых стыков может быть выше прочности самого материала. Полимерные клеи (главным образом на эпоксидных смолах) широко применяют для ремонта железобетонных конструкций. Применение полимерных клеев способствовало развитию производства индустриальных клеевых деревянных конструкций.

ГЛАВА 5. ИННОВАЦИОННЫЕ РАЗРАБОТКИ

В 20-х годах прошлого столетия полимерные материалы были всего лишь неполноценными заменителями традиционных природных материалов – металла, дерева, шелковых и хлопчатобумажных тканей. Теперь полимеры приобретают самые неожиданные качества, а это ведет к тому, что они внедряются в самые различные отрасли производства, в корне меняя технологии и привычные понятия.

До 1980 г. полимеры использовали как *конструкционные материалы* (пластмассы, резины, волокна, пленки, клеи).

После 1980 г. полимеры стали использовать как *функциональные материалы* (суперабсорбенты, проводящие полимеры, полимеры для оптики, полимеры для медицины).

После 2000 г. начался век *умных полимеров* (разные функции в различных условиях).

Сейчас химия синтетических полимеров находится в состоянии непрерывного развития. Открываются новые способы получения, развиваются методы модификации и создаются принципиально новые материалы будущего – умные полимеры.

5.1. Умные полимеры

«Интеллектуальные» или «умные» материалы (англ. Smart materials) – это материалы, свойства которых изменяются при воздействии каких-либо внешних факторов. Такими факторами могут быть: механические нагрузки, электрическое или магнитное поля, температура, свет, влажность, химические свойства среды и др. Изменение свойств смарт-материала является обратимым и может повторяться много раз.

Выделяют следующие типы «интеллектуальных» материалов:

- самовосстанавливающиеся материалы, которые могут самостоятельно залечивать возникающие в них дефекты.

- сплавы с «эффектом памяти» после деформации восстанавливают свою первоначальную форму при нагреве.

- самосмазывающиеся материалы, которые уменьшают трение или износ. Они применяются в виде покрытий, обладающих твердостью для уменьшения износа или низкой поверхностной энергией для уменьшения адгезии и трения. Также самосмазывающиеся материалы разрабатываются в виде композитов с наполнителями из металлов, полимеров или керамики и матрицей, обеспечивающей структурную целостность. Очень распространено использование с этой целью графита.

- самоочищающиеся материалы, отталкивающие воду, органические жидкости и прочие загрязнения.

- пьезоэлектрики вырабатывают электричество при приложении механической нагрузки. Или же наоборот при приложении электрического напряжения материал может изгибаться, расширяться или сжиматься.

- фотомеханические материалы, изменяющие форму под воздействием света.

- магнитореологические жидкости – их реологические свойства изменяются при наложении магнитного поля. В отсутствие магнитного поля такие жидкости представляют собой суспензию хаотически расположенных магнитных микрочастиц (чаще всего железа) в жидкости (различные масла и др.). В магнитном поле частицы выстраиваются в цепочки вдоль силовых линий, резко увеличивая тем самым вязкость в направлении перпендикулярном направлению поля.

- магнитоотрицательные материалы – меняют форму в магнитном поле. Имеет место и обратный эффект – при приложении механической нагрузки, у образца изменяется намагниченность.

- электроотрицательные материалы – похожи на магнитоотрицательные, с той лишь разницей, что прикладывается электрическое поле.

- электрохромные материалы, меняющие оптические свойства при электрических воздействиях. Примером таких «умных» материалов являются жидкокристаллические дисплеи.

- пирозэлектрики – при изменении температуры вырабатывают электричество и наоборот.

- «умные» гели, способные сжиматься или набухать по сравнению с исходными габаритами на порядки (до 1000 раз).

Многие умные материалы в своем составе содержат полимеры.

Инженеры-химики из Университета Мельбурна открыли способ 3D печати умных полимеров. Ученые утверждают, они являются высокофункциональными, к тому же дешевы, экологичны и доступны. Они не инертны, а вступают в реакции, выполняющие определенные функции. Например, такие напечатанные полимеры могут использоваться для очищения окружающей среды от токсичных веществ или по крайней мере обеспечивать движение предметов.

Это открытие ученые описали в работе «Трехмерная печать pH-чувствительных и функциональных полимеров на доступном домашнем принтере». В ней, в том числе говорится о способах применения этих умных полимеров в будущем. Также ученые напечатали устройство на основе этих материалов, способное очищать воду от загрязнений, и продемонстрировали его возможности на практике.

Другими учеными (академик А. Хохлов) разработаны две "умные" полимерные системы для нефтедобывающей промышленности.

Первая система, предназначенная для контроля водопритоков в нефтедобывающей скважине, сама находит место притока воды и блокирует его. Блокирование водопритоков имеет особое значение, так как вода, являющаяся наиболее распространенной жидкостью на Земле, присутствует во всех нефтяных месторождениях и добывается вместе с нефтью. По мере старения скважин количество добываемой воды растет, и из истощающихся нефтяных пластов выкачивается в среднем около 3 т воды на 1 т нефти. В результате более 40 млрд. долларов ежегодно тратится на добычу и утилизацию никому не нужной воды. Использование современных методов ограничения водопритоков позволило бы не только значительно сократить затраты на добычу нефти, но и – что более важно – существенно увеличить объем потенциально извлекаемых запасов нефти, так как эффективное ограничение водопритоков позволяет продолжать экономически выгодную добычу нефти из истощающихся пластов.

В настоящее время используют два основных способа ограничения водопритоков: механический и химический. Механический способ предполагает блокирование водоносного пласта с помощью механической пробки или накладной муфты (пластыря). При химическом способе для ограничения притока воды в скважину используют гели или цемент. В обоих случаях требуется точное знание положения нефтяных и водоносных пластов и аккуратное "адресное" введение блокирующего агента в водоносный пласт при одновременной защите близлежащих нефтяных пластов от возможного

закупоривания. Такое "адресное" введение блокирующих агентов требует больших затрат и соответствующего оборудования.

Наиболее перспективными для ограничения водопритоков являются так называемые селективные жидкости, которые не нуждаются в "адресном" введении. Они сами находят водоносный пласт и образуют в нем пробку, препятствующую движению воды. В частности, такой пробкой может служить физический гель, самопроизвольно образующийся при растворении гидрофобно ассоциирующего полиэлектролита в воде. Целью первой части работы было создание селективной жидкости для блокирования водопритоков на основе гидрофобно ассоциирующего полиэлектролита.

Вторая система предназначена для использования в технологии гидроразрыва пласта (ГРП) – разработка новых жидкостей. Метод ГРП служит для создания искусственных трещин в нефтеносном пласте и их заполнения материалом, имеющим более высокую проницаемость по отношению к нефти по сравнению с земной породой. Этот метод позволяет существенно увеличить площадь сбора нефти и повысить эффективность нефтедобычи, благодаря увеличению скорости выкачивания нефти и ее более полному извлечению из недр. Увеличение добычи нефти в России, начиная с 1999 г. во многом можно объяснить именно применением гидроразрыва.

5.2. Нанополимеры

Исследователи из Массачусетского технологического института создали новый класс материалов — нанополимеры. В длину они достигают 50 тыс. частиц, при этом могут образовывать тонкие полимерные пленки площадью 1 кв. см и толщиной 60 мкм. Полимеры были созданы благодаря нарушению симметрии сферических наночастиц. Ученые присоединили два различных типа лигандов, молекул тиола, к полюсам сфер. Затем лиганды одной наносферы соединились с лигандами другой частицы, образуя наномасштабный эквивалент полимера. Цепная реакция, которая занимает несколько часов, очень похожа на реакцию полимеризации нейлона.

С помощью новой технологии можно создавать нанополимеры, обладающие определенными полезными свойствами. Например, она дает возможность контролировать пористость материала на наноуровне. Кроме того, новые полимеры могут использоваться для исследования фундаментальных свойств материалов.

Использование материалов имеющих в своей основе нанополимеры дает неоспоримые преимущества, касающиеся не только

улучшения качеств привычных нам изделий, используемых в повседневной жизни, но и создания новых, принципиально отличающихся от всего, что было ранее создано человеком.

Области применения нанополимеров:

1. *Одежда.* Уже несколько лет ученые из Калифорнийского Университета в Беркли (University of California) пытаются повторить удивительные способности маленькой ящерицы – геккона – ползать по стенам. Все дело в миниатюрных волосках нанометровых размеров, которые позволяют держаться на вертикальной поверхности, как бы «приклеиваться» к ней, благодаря силам межмолекулярного притяжения (силам Ван-дер-Ваальса). Нанотехнологии сегодня могут обеспечить почти точное воспроизведение прилипающей поверхности ноги геккона, вот только ученые долгое время не могли подобрать необходимый для этого материал.

Ранее использовали даже кремниевые нановолоски, полученные фотолитографической техникой, однако они не давали должного сцепления с поверхностью для прилипания.

В новом исследовании ученые взяли новый материал – жесткий полипропилен, из которого был сформирован «ковёр» из нанонитей диаметром 600 нанометров, что в 100 раз меньше диаметра человеческого волоса.

Полипропилен показал лучшие результаты, чем все остальные материалы (кремний и ряд полимеров). Получившаяся пленка площадью около двух квадратных сантиметров может держать на вертикальной стеклянной поверхности груз до 400 грамм. Это почти 1/6 от «прилипательной» силы геккона, и это максимум, что исследователи могут сегодня добиться от наноматериала. То есть пока природа лучше понимает в нанотехнологиях, чем ученые.

Кроме того, для достижения тех же целей используются карбоновые нанотрубки, являющиеся на сегодня самым прочным материалом в мире полимеров. Его так же предполагается использовать для формирования миниатюрных волосков при создании специального костюма.

2) *Шины.* Полимерная резиновая смесь молекулярного уровня, созданная нанотехнологиями, обеспечивает взаимодействие шины даже с самыми мельчайшими выступами дорожной поверхности, идущее на молекулярном уровне. Новая резиновая смесь также отличается выдающимися параметрами износостойкости, т.е. разработчикам благодаря нанотехнологиям удалось объединить эти противоречивые параметры – отличное сцепление и низкий.

3) *«Электронная бумага».* Созданная американскими

исследователям химического факультета Калифорнийского университета в Риверсайде жидкость, изменяющая свой цвет под воздействием магнитного поля, содержит крошечные частицы оксида железа диаметром примерно 100 нанометров с нанесенным на них полимерным покрытием. Пластик несет на себе электрический заряд, а оксид железа подвержен действию магнитных полей. В результате манипуляций этими двумя противостоящими силами из частиц можно создавать упорядоченные структуры, носящие наименование коллоидных «фотонных кристаллов». Аккуратно выстроенная решетка обладает способностью не пропускать свет с длиной волны, сравнимой с периодом структуры фотонного кристалла – таким образом можно менять цвет изображения на «жидких экранах». Подобная взвесь частиц чрезвычайно дешева и проста в изготовлении и помимо гигантских мониторов, не «слепнущих» под прямыми лучами солнца, с успехом может быть использована при создании гибкой перезаписываемой «электронной бумаги».

4) *Фотоэлементы.* Учеными создан первый в мире нейроинтерфейс, связывающий нейроны с пленками, содержащими фотоэлементы. Как считают исследователи, это открытие позволит в будущем сконструировать искусственную сетчатку глаза. Профессору Николасу Котову из медицинского отделения Техасского университета и его коллегам из университета Мичигана удалось связать нервные клетки с воздействием фотонов на специальную фотосенсорную пленку, связанную с клетками.

Это открытие не обошлось без использования нанотехнологий. Наночастицы, использованные в составе световоспринимающей пленки, помогли создать современный прототип будущей искусственной сетчатки. Основа искусственной сетчатки – тонкая пленка, созданная послойно. Она представляет собой «бутерброд» из двух слоев: слоя наночастиц теллурида ртути и положительно заряженного слоя полимера PDDA.

Оба слоя ученые соединили с помощью специального клея и нанесли на поверхность «бутерброда» биосовместимое аминокислотное покрытие, чтобы нервные клетки могли без проблем взаимодействовать с пленкой. На пленке ученые разместили культуру нейронов. Как только фотоны начали попадать на ее поверхность, в пленке наночастицы абсорбировали фотоны, производя при этом электроны, проходящие через слой полимера PDDA, вырабатывающего слабый электрический ток. Как только ток доходил до клеточной мембраны нейронов, происходил процесс ее деполяризации, и начиналось распространение нервного сигнала, свидетельствующее о

наличие в этой области пленки света. Искусственная сетчатка, созданная на базе открытия ученых, сможет даже воспроизводить цветовую насыщенность объектов, не говоря уже о высоком разрешении. Также сетчатка биологически совместима с тканями человека, благодаря использованию полимеров.

5) *Биологические сенсоры и экраны.* Освоена методика организации протяженных структур из нанотрубок и наностержней на разнообразных поверхностях со строго определенной, контролируемой и стабильно выдерживаемой по поверхности плотностью с полимерных пузырей. Ученым из Гарвардского и Гавайского университетов удалось продемонстрировать возможность использования метода экструзии посредством надувания пузырей для создания протяженных слоев из ориентированных в пространстве заданным образом нанотрубок. Аналогичные технологии были известны и использовались в промышленности и раньше, например, при производстве пластиковых пленок, однако для организации массивов из нанотрубок технология «мыльных пузырей» была применена впервые. В ходе проведенных экспериментов наноструктуры растворялись в жидкости на основе полимера, из которой выдувался пузырь. Малая толщина стенок пузыря (несколько сот нанометров) способствовала равномерному и упорядоченному расположению нанотрубок в стенках пузыря. По мере контролируемого роста пузырь соприкасался с экспериментальной подложкой - например, кремниевой пластиной. При этом стенка пузыря с содержащимися в ней наноструктурами «прилипла» к пластине, образуя сверхтонкую пленку со строго определенной и контролируемой удельной плотностью наноструктур. Предполагается, что новая технология позволит удешевить, в частности, массивы биологических сенсоров и экраны на основе наноструктур.

6) *Строительство.* Необычный проект разрабатывает Институт нанотехнологического производства университета Лидса, а также ряд других научных учреждений и компаний Европы. Ученые намерены ввести в состав бетона мириады полимерных наночастиц, разработанных таким образом, что под давлением они превращаются в жидкость, способную проникать в трещины, а затем – укрепляться, словно клей или бетон.

По замыслу ученых, наночастицы должны стабилизировать несущую структуру дома после повреждений, полученных при землетрясении, тем самым повысив его сейсмостойкость и снизив риск серьезных разрушений.

Один из лидеров проекта, профессор Терри Уилкинс из института нанотехнологического производства, поясняет, что здесь ученые едва

ли не впервые пробуют найти работу нанополимерам в изделиях столь большого масштаба. Уилкинс говорит: "Как только у нас появится оптимальный проект, мы могли бы быстро начать производство тысяч литров жидкости с наночастицами, добавляя ее небольшой процент к гипсовой смеси".

Следует сказать, что нанотехнология еще очень молодое научное направление и пока находится на стадии первичного развития – когда основная часть информации и знаний используется только в лабораторных условиях. Однако нанотехнологии развиваются высокими темпами, и то, что еще вчера казалось невозможным, завтра будет доступно для внедрения в промышленных масштабах.

ГЛАВА 6. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

6.1. Тематические направления практических (семинарских) занятий

Темы практических (семинарских занятий) занятий в соответствии с изучаемыми разделами дисциплины «Введение в профессию» представлены в табл.9.

Таблица 9

Темы практических (семинарских) занятий

№ п/п	Наименование раздела дисциплины	Тема практического занятия
1.	Введение в мир полимеров	Мир полимеров. Полимерная революция
		Место России в индустрии полимеров
		Сферы деятельности выпускника профиля
2.	Введение в науку о полимерах	Основы науки о полимерах.
		Идентификация полимеров
		Способы получения мономеров и полимеров
		Методы переработки полимеров
3.	Инновационные разработки в полимерной промышленности	Умные полимеры
		Нанополимеры

6.2. Практическая работа

Идентификация полимерных пленок

Цель работы: научиться определять вид полимерных пленок органолептическими методами и по их физическим свойствам, а также по характеру горения и химическим реакциям.

Приборы, реактивы, и материалы: уксусный ангидрид 2-5 капель; концентрированная серная кислота плотностью $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ 1-2 капли; вода дистиллированная 200-250 см^3 ; стакан вместимостью $\sim 200 \text{ см}^3$; палочки стеклянные; ножницы; спиртовка; термостойкий шпатель или лопаточка; образцы полимерных пленок.

Основные понятия. Производители упаковочных материалов периодически сталкиваются с необходимостью распознавания природы полимерных пленок.

Хорошо известно, что основные свойства полимеров определяются молекулярной структурой, поэтому для прогнозирования свойств полимерной структуры и ее идентификации достаточно знать, какие функциональные группы входят в состав макромолекул.

Функциональные группы можно определить с помощью инструментальных методов исследования (ИК-спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния и др.). Но эти методы требуют наличия оборудования и квалифицированного обслуживания.

Простые и быстрые способы распознавания основаны на том, что полимерные пленки существенно отличаются по органолептическим и физическим свойствам, а также по отношению к нагреванию, характеру горения и химическим реакциям. Это существенно облегчает необходимую идентификацию. В табл. 10-12 приведены основные показатели физических свойств и отличительные признаки полимерных пленок, наиболее часто используемых в качестве упаковки.

Органолептическими методами отличить некоторые виды пленок достаточно сложно, поэтому для идентификации можно использовать физико-механические свойства пленок. Например, ПЭ и ПП можно отделить от остальных видов по показателю плотности (табл. 11).

Для разделения пленок из ПЭ и ПП и далее полиэтилена низкой плотности ПЭНП от полиэтилена высокой плотности ПЭВП необходимы дополнительные исследования. ПЭНП имеет молекулярные цепи более разветвленные, чем ПЭВП. По этой причине ПЭВП более кристалличен и обладает более высокой плотностью. ПЭНП по прочности на разрыв несколько уступает ПЭВП, а по стойкости к изгибу значительно превосходит ПЭВП, у которого более высокая жесткость и менее эластичные пленки. В то же время

проницаемость ПЭВП, примерно, в 5-6 раз ниже, чем у ПЭНП. В связи с этим при необходимости для распознавания вида полиэтилена (ПЭНП или ПЭВП) нужно определять указанные показатели.

Таблица 10

Органолептические свойства полимерных пленок

Показатель	Тип полимерной пленки				
	Полиэтиленовая (ПЭ)	Полипропиленовая (ПП)	поливинилхлоридная (ПВХ)	полиамидная или лавсановая (ПА или ПЭТФ)	Целлофановая или ацетатная (АЦ)
1	2	3	4	5	6
Цвет, блеск, характер поверхности	Бесцветная, блестящая в тонком слое, гладкая	Бесцветная, блестящая, гладкая	Бесцветная, желтоватая в толстом слое, блестящая в тонком слое, гладкая	Бесцветная, блестящая в тонком слое, гладкая	Бесцветная, блестящая, гладкая
Прозрачность	Прозрачная в тонком слое, матовая в толстом	Прозрачная	Прозрачная в тонком слое	Прозрачная	Прозрачная
Жесткость или эластичность	Эластичная, легко растягивается в руках	Эластичная, легко растягивается в руках	Эластичная, легко растягивается в руках	Жесткие, в руках не растягиваются	Жесткие, в руках не растягиваются
Наличие шума при сминании	Не шумят при сминании	Слегка шумят при сминании	Не шумят при сминании	Шумят при сминании	Шумят при сминании
Стойкость к раздиру	Стойкие к раздиру	Стойкие к раздиру	Стойкие к раздиру	Трудно, но расщепляются в направлении, перпендикулярном ориентации	легко расщепляются в направлении, перпендикулярном ориентации

Таблица 11

**Физико-механические свойства полимерных пленок
(при толщине 25 мкм)**

Наименование полимеров	Плотность, г/см ³	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Температура плавления, °С
Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП)	0,91-0,93	9-17	500	103-110
Полиэтилен высокой плотности (ПЭВП)	0,92-0,97	17-35	300	125-137
Полипропилен (ПП)	0,90-0,93	41	300	160-176
Поливинилхлорид (ПВХ), непластифици.	1,35-1,43	45-55	120	150-220 (Т _г)
Полиамид (ПА)	1,10-1,14	70-90	250-400	180-255
Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) (лавсан)	1,33-1,40	150-180	70-110	250-260
Ацетаты целлюлозы (АЦ)	1,29-1,33	49-83	15-45	Разрушаются
Гидрат целлюлоза		48-110	15-25	То же

Все материалы полимерных пленок существенно различаются по температуре плавления (табл. 12).

Таблица 12

Окраска полимеров по реакции Либермана-Шторха-Моравского

Окраска	Полимеры
Медленно синее (фиолетовый оттенок), затем зеленеет	Поливинилхлорид
Отсутствует, иногда коричневая	Полиэтилен, полипропилен, полиамиды, полиэтилентерефталат, политетрафторэтилен, ацетилцеллюлоза.

Следовательно, отличить пленки друг от друга можно также определив их температуру плавления.

Температурой плавления называют температуру, при которой вещество из твердого агрегатного состояния переходит в жидкое. Чистое вещество имеет строго определенную температуру плавления. Поэтому температура плавления характеризует степень чистоты продукта. На практике определяют температурный интервал плавления, т.е. интервал между началом плавления – появлением первой капли жидкости и концом плавления, когда все вещество

превращается в жидкое состояние. Для чистого продукта температурный интервал составляет 1-3°C.

При затруднении в определении наименования полимера по органолептическим признакам и физическим свойствам выполняют дополнительные исследования пленок химическими методами. Как правило, к таким методам прибегают при арбитражных спорах, когда природу пленок невозможно установить иным путем. Для этого полимер можно подвергнуть реакции Либермана-Шторха-Моравского и по окраске идентифицировать полимер (табл. 12).

Изучение поведения полимеров в пламени горелки – один из информативных приемов предварительной идентификации. Характерные особенности горения различных полимеров приведены в табл. 13.

Таблица 13

Поведение полимеров в пламени горелки

Полимеры	Поведение материала в пламени горелки	Характер пламени	Запах
1	2	3	4
Полиэтилен	Плавится, горит хорошо, продолжает гореть при удалении из пламени.	Светящееся, внутри окрашено в синий цвет.	Горящего парафина
Полипропилен	То же	То же	То же
Поликарбонаты	>>	Коптящее	***
Полиамиды	>>	Синеватое снизу, с желтыми краями	Жженого рога или горелых растений
Полиуретаны	>>	Желтое, синеватое снизу, серый дым	Резкий
Полистирол	Горит, продолжает гореть при удалении из пламени	Ярко-желтое, копящее	Сладковатый цветочный запах стирала
Поливинилацетат	То же	Светящееся, окружено пурпурной каймой, искры	Уксусной кислоты
Полиакрилаты	>>	Синеватое, с белой верхушкой	Острый
Полиметакрилаты	Плавится, горит хорошо, продолжает гореть при удалении из пламени.	Светящееся, голубое снизу, слегка коптит.	Сладкий, цветочно-плодовый

Окончание табл. 13

1	2	3	4
Полиэтилентерфталат	То же	Желто-оранжевое, коптящее	Сладкий, ароматный
Поливинилловый спирт	Разбухает, размягчается, горит хорошо.	Светящееся, синеватое	Специфический, жира и рыбы
Эпоксидные смолы	Горит хорошо, продолжает гореть при удалении из пламени.	Желтое, коптящее	Специфический, свежий(в самом начале горения)
Целлюлоза	То же	Яркое, желто-белое	Жженой бумаги
Нитрат целлюлозы	Мгновенно воспламеняется и сгорает.	Яркое, белое	Окислов азота
Этилцеллюлоза	Плавится, обугливается, горит хорошо.	Окружено желто-зеленой каймой	Сладковатый, жженой бумаги
Кремнийорганические соединения	Горит неровно, гаснет, образуется белая зола.	Желтое, белый дым	Формальдегида
Поливинилхлорид	Горит, при удалении из пламени, гаснет, размягчается.	Ярко-зеленое	Резкий, хлористого водорода
Поливинилденхлорид	То же и много черной золы	То же	Сладковатый, затем резкий хлористого водорода
Феноло-Формальдегидные смолы	Загорается с трудом, горит плохо, сохраняет форму	Желтое	Фенола, формальдегида
Меламино-Формальдегидные смолы	То же	Белое	Резкий, рыбий и формальдегида
Мочевино-Формальдегидные смолы	Горит плохо, сильно обугливается, по краям белый налет	Желтое	Аммиака, формальдегида
Политетрафторэтилен	Не плавится, не горит, разлагается	***	Резкий

Методика выполнения работы.

1. Распознавание вида пленок органолептическими методами и по их физическим свойствам. Полученную полимерную пленку внимательно рассмотрите, отметьте её внешние особенности. При этом учитывайте следующие факторы:

- цвет и блеск (наименование тона и оттенка, матовый или блестящий образец), и характер поверхности (маслянистая, гладкая, шероховатая);
- прозрачность (прозрачная, полупрозрачная, непрозрачная);

- твердость, жесткость или эластичность, гибкость;
- характер шума при сминании пленки и ее стойкость к раздиру.

Результаты полученных исследований сопоставите с данными табл. 10.

2. *Распознавание вида пленок по их физическим свойствам.* Для испытаний нарежьте ровные полоски полимерных пленок шириной ~ 1 см и длиной ~ 3 см и с помощью стеклянных палочек погрузите на дно широкого стакана или ванночки с водой, избегая появления пузырьков воздуха, искажающих опыт.

Как видно из табл. 12, плотность ПЭ и ПП меньше единицы. Пленки на их основе будут всплывать со дна стакана с водой. Плотность других полимеров больше единицы, поэтому пленки других полимеров будут опускаться на дно при погружении в воду.

По результатам испытаний определите тип пленки: на основе ПЭ и ПП или пленка на основе ПВХ, ПА, целлюлозы и др.

3. *Идентификация полимерных пленок по химическим свойствам.* Для проведения реакции Либермана-Шторха-Моравского на фарфоровую пластинку поместите кусочек исследуемой пленки. Нанесите на него несколько капель уксусного ангидрида и каплю концентрированной серной кислоты плотностью $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$. В течение 30 мин наблюдайте за окраской жидкости и поверхности пленок, отмечая при этом цвета и последовательность их изменения. Сравните наблюдения с данными табл. 12.

По результатам данных испытаний можно определить пленку на основе ПВХ.

4. *Распознавание полимерных пленок по поведению в пламени горелки.* Для выполнения анализа на кончик шпателя или термостойкой лопаточки поместите небольшое количество вещества и внесите в синий конус пламени газовой горелки или спиртовки. Внимательно следите за процессом и отмечайте характерные особенности горения: воспламеняемость, обугливание, плавление, запах, цвет пламени, наличие копоти, дыма, самогашение, наличие золы, окраска золы и др.

Полученные результаты наблюдений за горением сопоставьте с характеристиками горения известных полимеров и олигомеров, приведенными в табл. 14. Из табл. видно, что желтым, сильно коптящим пламенем горят ароматические полимеры и олигомеры: полистирол ПС, полиэтилентерефталат ПЭТФ, эпоксидные смолы ЭС и др. Голубое пламя характерно для кислородсодержащих полимеров и олигомеров: поливинилового спирта ПВС, полиамидов, полиакрилатов, например полиметилметакрилата ПММА и др. Зеленое пламя наблюдается при горении хлорсодержащих полимеров, таких как поливинилхлорид ПВХ, поливинилиденхлорид и др.

Окончательное решение о том, из какого материала изготовлена полимерная пленка, принимается по результатам комплексной оценки по органолептическим свойствам, по плотности, по химическим реакциям, по признакам горения и по температуре плавления.

6.3. Вопросы для самоподготовки к коллоквиумам и зачету

1. Значение и роль полимерных материалов в нашей жизни. Технически важные полимеры.
2. Пластические массы. Состав пластмасс.
3. Эластомеры (каучуки). Области применения.
4. Волокна. Натуральные и химические волокна.
5. Потребление полимеров по видам и сферам применения.
6. «Великолепная десятка» полимеров, их применение.
7. Европейская система маркировки полимерных изделий.
8. Этапы развития полимерных материалов.
9. Конструкционные полимерные материалы, их применение.
10. Функциональные полимерные материалы, их применение.
11. Место России в мировой индустрии полимеров. Актуальность и важность развития полимерной промышленности.
12. Характеристика российского рынка и внешней торговли изделиями из полимеров. Проблемы и возможные пути решения.
13. Факторы, сдерживающие либо обуславливающие рост российского рынка полимерных изделий.
14. Объекты и виды профессиональной деятельности выпускника профиля «Технология и переработка полимеров».
15. Задачи производственно-технологической деятельности.
16. Задачи научно-исследовательской деятельности.
17. Задачи организационно-управленческой деятельности.
18. Задачи проектной деятельности.
19. Этапы создания и производства полимеров. Основы науки о полимерах.
20. Основные понятия и определения в химии полимеров.
21. Понятие о молекулярно-массовом распределении полимеров. Полидисперсность.
22. Номенклатура полимеров.
23. Классификация полимеров по происхождению и по химическому составу макромолекулы. Примеры.

24. Классификация полимеров по методу синтеза. Особенности реакций.
25. Классификация полимеров по химическому составу главной цепи и по составу структурных звеньев. Примеры.
26. Классификация полимеров по отношению к нагреванию. Геометрическая форма макромолекул.
27. Три фактора, определяющие физические свойства полимеров.
28. Структура полимера на молекулярном и надмолекулярном уровнях. Понятия о конфигурации и конформации полимера.
29. Виды конформации полимерных молекул.
30. Агрегатные и физические состояния полимеров.
31. Основные свойства полимерных материалов.
32. Исходные продукты переработки нефти, используемые в качестве мономеров.
33. Исходные продукты переработки газа, используемые в качестве мономеров.
34. Технологические способы получения полимерных материалов.
35. Получение, свойства и применение полиэтилена.
36. Получение, свойства и применение полипропилена.
37. Волокна. Классификация, особенности формования волокон.
38. Эластомеры. Натуральные и синтетические каучуки. Примеры.
39. Классификация синтетических каучуков, применение.
40. Блок-схема получения синтетического каучука.
41. Строение резины. Вулканизация.
42. Методы переработки полимерных материалов.
43. Получение изделий из термопластов: литье под давлением.
44. Получение изделий из термопластичных полимеров: экструзия.
45. Получение изделий из листовых термопластичных полимеров: вакуумное формование.
46. Получение изделий из термореактивных полимеров: горячие формование.
47. Умные полимеры. Примеры таких полимеров, их свойства и область применения.
48. Пример использования умных полимеров в нефтедобывающей промышленности.
49. Биополимеры. Биомиметический подход в науке.
50. Нанополимеры. Области применения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Все более и более необычные свойства обнаруживают специалисты у полимерных материалов. Именно в этом главная причина их триумфального шествия по миру: они открывают перед человеком принципиально новые возможности технического производства, научного и художественного творчества, позволяет влиять на формы существования, помогают создать и обеспечить комфорт в казалось бы немислимых условиях. Простейший пример – скафандр современного космонавта. Это не рыцарские неуклюжие латы, а гигиенический костюм из многих слоев полимерных пленок, тканей и прослоек.

Замена полимерными материалами природных чаще всего не связана с дефицитностью последних. Здесь играют роль экономические и технические факторы: возможность понизить массу изделия, замедлить коррозию, увеличить производительность труда и т.п.

От покорения космических высот до бурения сверхглубинных скважин, от микроскопических деталей сложнейших ЭВМ до гидроизоляции целых каналов и водохранилищ – всюду вынужден современный специалист пользоваться разными полимерными материалами, специально разработанными или подобранными для конкретного применения.

Создание синтетических полимеров и материалов на их основе – одно из важнейших направлений научно-технической революции XX и XXI вв. Последние годы большое значение приобретают полимерные композиционные материалы – композиты. Сейчас уже разработали и применяются в космической и авиационной технике новые армированные материалы, в которых вместо стеклянного используется более прочное углеродное или полиамидное волокно и кристаллические металлические волокна из бора и других материалов. Именно этим материалам принадлежат рекорды прочности и жесткости. К тому же, для производства и изготовления изделий из композитов требуется значительно меньше энергии, чем для изготовления тех же конструкций из стали или алюминия.

Библиографический список

1. Савельянов В.П. Общая химическая технология полимеров. – СПб.: Профессия, 2000. – 273 с.
2. Шварц О., Эбелинг Ф. Переработка пластмасс/ под общей редакцией А.Д. Паниматченко.-СПб.: Профессия, 2005.-320 с.
3. Вольфсон С.А. От колбы до реактора. – М.: Хим. 1982. – 224 с.
4. Копылов В.В. В мире полимеров. – М.: Знание, 1983. – 176 с.
5. Коршак В.В. и др. Технология пластических масс. Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Химия, 1976. – 608 с.
6. Сутягин В.М., Бондалетова Л.И. Химия-физика полимеров: учеб. пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2003. – 208 с.
7. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: Учеб. Для вузов.-М.: Академия, 2005.-368 с.
8. Вольфсон С.А. Основы создания технологического процесса получения полимеров. – М.: Химия, 1987. – с. 185–199.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА 1. ПРОФИЛЬ «ТЕХНОЛОГИЯ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ».....	3
1.1. Область профессиональной деятельности выпускника	3
1.2. Объекты профессиональной деятельности выпускника	4
1.3. Виды профессиональной деятельности выпускника	4
1.4. Задачи профессиональной деятельности выпускника.....	4
ГЛАВА 2. ВВЕДЕНИЕ В МИР ПОЛИМЕРОВ.....	7
2.1. Состояние производства полимеров и материалов на их основе	7
2.2. Основные понятия и определения в области химии и физики полимеров.....	9
2.3. Номенклатура полимеров	21
2.4. Классификация полимеров	23
2.5. Структура полимера	31
2.6. Фазовые и физические состояния полимеров	33
2.7. Получение полимеров	35
ГЛАВА 3. ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЧЕСКУЮ ТЕХНОЛОГИЮ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ	42
3.1. Создатели полимерных материалов	42
3.2. Технологические способы получения полимерных материалов	44
3.3. Оборудование для синтеза полимеров.....	47
3.4. Методы переработки полимерных материалов.....	48
ГЛАВА 4. ОБЩИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ...	54
4.1. Влияние структуры полимеров на их свойства.....	61
4.2. Технологические свойства полимерных материалов	62
4.3. Виды и применение строительных пластмасс	63
ГЛАВА 5. ИННОВАЦИОННЫЕ РАЗРАБОТКИ	79
5.1. Умные полимеры	79
5.2. Нанополимеры	82
ГЛАВА 6. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	86
6.1. Тематические направления практических занятий.....	86
6.2. Практическая работа Идентификация полимерных пленок	87
6.3. Вопросы для самоподготовки к коллоквиумам и зачету	93
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	95
Библиографический список	96

Учебное издание

Полужктова Валентина Анатольевна
Шаповалов Николай Афанасьевич

ВВЕДЕНИЕ В ПРОФЕССИЮ
Технология и переработка полимеров

Учебно-практическое пособие

Подписано в печать 07.11.17. Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 5,7.
Тираж 55 экз. Заказ

Уч.-изд. л. 6,1.
Цена

Отпечатано в Белгородском государственном технологическом университете
им. В.Г. Шухова
308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46