

**И.И. ОСОВСКАЯ, А.А. НОВИКОВА**

**Термопласты**  
**НОВЕЙШИЕ ДОСТИЖЕНИЯ**  
**В ТЕХНОЛОГИИ И ПЕРЕРАБОТКЕ**  
**ПОЛИМЕРОВ**

**КЕЙСЫ И ТЕСТЫ**

**Учебное пособие**

**Санкт-Петербург**

**2019**

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА»

---

ВЫСШАЯ ШКОЛА ТЕХНОЛОГИИ И ЭНЕРГЕТИКИ

**И.И. ОСОВСКАЯ, А.А. НОВИКОВА**

**ТЕРМОПЛАСТЫ  
НОВЕЙШИЕ ДОСТИЖЕНИЯ  
В ТЕХНОЛОГИИ И ПЕРЕРАБОТКЕ  
ПОЛИМЕРОВ**

**КЕЙСЫ И ТЕСТЫ**

**Учебное пособие**

**Санкт-Петербург  
2019**

УДК 541.65  
ББК 24.5 я7  
О 529

Осовская И.И., Новикова А.А. Термопласты. Новейшие достижения в технологии и переработке полимеров. Кейсы и тесты: учебное пособие / ВШТЭ СПбГУПТД. СПб., 2019. – 134 с. ISBN 978-5-91646-168-8

В пособии изложены теоретические и практические аспекты процессов получения и переработки полимеров; рассматриваются физико-химические основы влияния функциональных групп на свойства полимеров и их влияние на технологический процесс получения полимерных материалов. Учебное пособие содержит сведения о новейших технологиях утилизации полимеров.

Предназначено для бакалавров и магистров, обучающихся по направлению «Химическая технология», для изучения дисциплин «Химическая технология полимеров», «Получение и переработка полимеров».

Многочисленные тесты и кейсы позволят студентам использовать пособие для самостоятельного контроля уровня усвоения учебного материала.

Рецензенты: д-р хим. наук, зав. кафедрой органической химии ВШТЭ СПбГУПТД, профессор Ю. Г. Тришин; д-р хим. наук, зав лабораторией ИВС РАН, профессор, А.В. Теньковцев

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом университета в качестве учебного пособия.

ISBN 978-5-91646-168-8

© Высшая школа технологии и энергетики  
Санкт-Петербургского государственного  
университета промышленных технологий  
и дизайна, 2019  
© Осовская И.И., 2019

## Оглавление

Предисловие.....	5
Введение.....	6
1.Общие сведения о синтезе полимеров.....	13
2.Функциональные группы в синтетических полимерах и методы их определения .....	17
3.Качественные реакции полимеров .....	27
4.Отдельные представители пластполимеров.....	31
4.1.Полиэтилен. Новейшие достижения в производстве и переработке полиэтилена .....	31
4.2.Новейшие достижения в производстве и переработке полипропилена.	42
4.3.Новейшие достижения в производстве и переработке полистирола.....	43
4.4.Поливинилхлорид. Свойства. Получение .....	49
4.4.1.Применение и новейшие технологии переработки поливинилхлорида .....	55
4.5.1.Фотохромный эффект.....	62
4.5.2.Полиметилметакрилат (ПММА) .....	69
4.5.3.Поливинилацетат .....	80
5.Водорастворимые полимеры.....	86
5.1.Полиакриламид .....	89
5.1.1.Новейшие достижения в применении и переработке полиакриламида.....	98
5.2.Поливиниловый спирт.....	102
5.3.Полиэтиленгликоль.....	107
6.Экологические аспекты получения, применения и переработки полимеров	109
Библиографический список.....	113
Приложение .....	116
Растворимость полимеров.....	116
Тесты и кейсы для проверки знаний .....	121

## Предисловие

Полимеры – высокомолекулярные соединения, молекулы которых состоят из большого числа одинаковых повторяющихся группировок, называемых мономерными звеньями. Полимеры являются особым классом химических соединений, специфика свойств которых обусловлена цепным строением, большой длиной цепи и гибкостью составляющих цепи макромолекул.

Количество и разнообразие полимерных материалов постоянно растет. Появляются полимеры с новыми свойствами, новые типы полимерных композитов, разрабатываются новые способы и технологические процессы их получения, переработки и утилизации, т. е. объем информации постоянно увеличивается, а научно-технической литературы по рассматриваемым вопросам недостаточно. Прежде всего, это касается литературы учебно-методического характера, в которой нуждаются студенты и аспиранты высших учебных заведений.

## Введение

В настоящее время полимерные материалы используются во всех отраслях промышленности, в сельском хозяйстве и в быту (табл. 1).

**Таблица 1.** Применение полимерных материалов

Область применения	Процент потребления
Упаковка и тара	34,0
Строительство	18,0
Сельское хозяйство	2,6
Транспорт	10,0
Электроника	8,0
Мебель	7,0
Хозяйственные товары	8,0
Одежда	2,0
Прочее	10,4

Основными проблемами в современной технологии синтеза полимерных материалов являются следующие:

1. Дефицит полимерных материалов. Покрывается или традиционными материалами (металлы, керамика, древесина), или менее эффективными полимерами, или просто приводит к сокращению производства полимерных материалов. Например, запаздывание в развитии производства труб из термопластов (ПЭ, ПВХ) привело к огромным перерасходам металла и отставанию в мелиорации, где использовали устаревшую технологию.

2. Морально устаревшее оборудование.

3. Использование импортного сырья и оборудования. При сложившемся мировом разделении труда невозможно поддерживать своими силами все направления научно-технического развития на высоком уровне. В этой связи целесообразно использовать и другие пути решения вышеуказанной задачи, например, обновлять морально устаревшие процессы и производства.

Недостатки этого пути связаны со сложностью проектирования, строительства и производства монтажных работ на заселенной территории.

Необходимо отметить, что кооперация в разработке и строительстве предприятий со странами Европы и Азии – перспективный путь в стратегии развития производств полимерных материалов. Иностранные фирмы заинтересованы в поставках в Россию технологии и оборудования и в совместных разработках технологий. А вот возможности сотрудничества, включая разработку отечественной технологии и «ноу-хау», базирующихся на использовании импортного оборудования, с последующей продажей комплектной технологии и оборудования в «третьи страны», пока используются весьма слабо.

Обмен лицензиями и технологиями широко практикуется в связи с ускорением научно-технического и сопутствующего ему информационного прогресса. Следует иметь в виду, что покупка технологий выгоднее, чем самостоятельное их воспроизводство. К тому же при закупке технологий появляется возможность скачкообразно обогатиться новой технической информацией и максимально использовать получаемые при этом преимущества на внутреннем и внешнем рынках.

Следует заметить, что необходимо закупать:

- 1) лицензии на технологию вместе с комплектным оборудованием;
- 2) только оборудование под разработанную отечественную технологию;
- 3) отдельные виды оборудования для комплектации.

Как считают эксперты, наиболее выгодными и целесообразными являются закупки второго и третьего типа.

Таким образом, необходимо максимально сосредоточить усилия на разработках новых технологий. Это позволит в значительной мере отказаться от закупок импортной технологии и увеличить продажу лицензий на отечественные разработки и «ноу-хау». Так, в России была разработана технология получения поликарбоната и лицензия на нее была продана

Италии и Индии, что свидетельствует о высоком уровне разработки. Проект «Лиственница», реализуемый в нашем университете под руководством профессора Э.Л. Акима, позволил получить из лиственницы массу ценных продуктов для медицины, фармакологии, косметологии и для других отраслей.

Отсюда вытекают задачи в области разработки технологии полимерных материалов:

1. Разработка новых полимеров и композиционных материалов:

- исследование состава, структуры, свойств новых полимерных материалов;
- исследование технологических свойств и областей применения новых материалов;
- исследование изменения свойств новых материалов при эксплуатации.

2. Разработка технологических процессов производства существующих полимерных материалов:

- переход от периодических процессов к непрерывным;
- изменение механизма синтеза;
- изменение способов обработки и переработки продуктов.

3. Разработка технологических процессов производства новых полимерных материалов:

- модификация существующей технологии для производства новых полимерных материалов;
- создание новой технологии синтеза новых материалов.

4. Усовершенствование существующих технологических процессов:

- повышение производительности путем модернизации оборудования и интенсификации процесса;
- улучшение (модификация) качества продукции;



- снижение затрат на выпуск продукции и утилизацию отходов.
5. Разработка отдельных элементов технологических процессов:
- методов аналитического контроля;
  - аппаратного оформления процесса;
  - методов автоматического регулирования и управления;
  - принципиально новых аппаратурных решений технологии синтеза и переработки полимерных материалов.

Ключевой проблемой современной химической технологии получения полимерных материалов продолжает оставаться проблема «структура–свойства». Она составляет предмет исследования ряда смежных научных дисциплин – физики, механики, реологии полимеров; полимерного материаловедения. Несмотря на достижения в области теории строения высокомолекулярных соединений, большинство технических решений по созданию новых полимеров и композиционных материалов базируется на экспериментальных исследованиях. Особенно это относится к композиционным материалам, компоненты которых часто подбираются эмпирически.

Задача материаловедения заключается в исследовании поведения новых полимерных материалов при эксплуатации в различных условиях.

При разработке новых полимерных материалов обычно стремятся использовать уже имеющуюся технологию или хотя бы часть уже известных элементов полимеризационного процесса. Это экономит время и средства. Очень показателен в этом отношении следующий пример. Ударопрочные смеси полистирола с каучуком получали смешением на вальцах или в смесителях тяжелого типа еще до Второй мировой войны. В середине 1950 гг. в США появились патенты по привитой сополимеризации стирола на растворенный в нем каучук. Однако эти процессы получения ударопрочного полистирола (УПС) были очень дорогими и сложными. И только после того как стало ясно, что для синтеза УПС можно, с небольшими изменениями,

использовать существовавшие, хорошо отработанные технологические процессы непрерывной блочной и суспензионной полимеризации, началось бурное развитие нового производства, превратившегося в крупнотоннажное.

Усовершенствование полимеризационных процессов направлено, прежде всего, на повышение производительности и снижение производственных затрат. Повышение производительности технологической линии можно достигнуть двумя способами:

- модернизацией оборудования;
- ускорением собственно полимеризационного процесса за счет повышения концентраций реагирующих мономеров, повышения температуры реакции, использования более активных катализаторов или инициаторов и т. п.

В целом возможен комбинированный подход, предполагающий одновременно оба варианта.

Модификация полимерных материалов с целью придания им новых специальных характеристик, или изменения свойств, может осуществляться разными приемами, как на стадии синтеза, так и на любой последующей стадии обработки или переработки материала. Особенно большие возможности имеются в том случае, когда на основе базового полимера готовятся разнообразные композиции, содержащие наполнители, модификаторы, пластификаторы и т. п.

Разработка аналитического контроля полимеризационного процесса является ключевой задачей. От степени его информативности зависит уровень управления технологического процесса. Кроме того, информативность аналитического контроля во многом определяет качество и объем лабораторных и опытных работ, предшествующих созданию процесса. Для постадийного контроля технологического процесса нужны экспресс-методы, в противном случае результаты анализа нельзя будет своевременно использовать для регулирования технологического процесса.

При синтезе полимеров для их характеристики приходится использовать большое количество методов исследования структуры, состава, неоднородностей различного состава, остатков мономеров, молекулярно-массового распределения, показателя текучести расплава полимеров для оценки реологических свойств. В комплексной программе разработки технологии синтеза полимерного материала ведущее место отводится разработке ее аппаратного оформления. Практически любой существующий процесс получения полимерного материала представляет собой комбинацию стандартных и нестандартных, т. е. специально сконструированных аппаратов. Использование нестандартного оборудования допускается только в исключительных случаях. Так, нестандартное оборудование нужно тогда, когда стандартное не удовлетворяет требованиям, сформулированным при разработке процесса. Одной из форм технологических исследований являются поисковые разработки. Именно с них начинается любая разработка нового технологического процесса и новых полимерных материалов. Поисковыми работами называют исследования, направленные на поиски вариантов осуществления конкретных процессов, определяемых сформулированным техническим заданием. В целом для поисковых работ характерен исключительно низкий коэффициент полезного действия, так как большая часть таких работ заканчивается полной неудачей. Тем не менее, поисковые исследования начинаются с анализа литературы и составления критического обзора по теме. Необходимую информацию можно получить из следующих источников: научных монографий, периодической литературы, патентной литературы, диссертаций, научно-популярных изданий, технических бюллетеней и других. Критический анализ информации позволяет наметить ряд путей решения поставленной задачи. Однако, прежде чем приступить к исследованию в лаборатории, специалисты разрабатывают схему логически возможных вариантов синтеза полимеров, включая уже описанные в литературе. Обычно для выбора наилучшего варианта проводится экспертная оценка группой ведущих специалистов,

которые в своей работе руководствуются технологическими, экономическими и другими критериями. Перед технологами, приступающими к разработке процесса получения полимера, стоит задача использовать технологически приемлемые материалы и методы их очистки и контроля. Поэтому важной стадией в процессе синтеза полимерных материалов является подготовка сырья. Стадию подготовки сырья можно считать технологически отработанной в лаборатории, если:

- отработаны режимы синтеза в технических растворителях;
- разработаны технически и экономически обоснованные методы очистки реагентов и условия их хранения;
- разработаны методы аналитического контроля исходного сырья, установлены допустимые концентрации примесей, выявлено воздействие этих примесей в различных концентрациях на процесс синтеза;
- достигнуты статистически воспроизводимые результаты по скорости реакции, выходу продукта, содержанию в нем примесей, по его качественным показателям на укрупненной лабораторной установке;
- установлены количественные критерии активности и эффективности катализатора или инициатора;
- определено содержание примесей в реакционной среде и в продукте после завершения процесса синтеза и отработаны методы выделения и очистки продукта;
- разработаны способы утилизации побочных продуктов;
- определены материальные балансы всех стадий.

В связи с изложенным, стратегия управления ускорением научно-технического прогресса состоит в том, чтобы быстро и целеустремленно вести научные исследования, проектные и конструкторские разработки, которые обеспечат создание и освоение принципиально новых технологий и оборудования по выработке полимерных материалов различного назначения.

## 1. Общие сведения о синтезе полимеров

В настоящее время в промышленности применяют в основном три метода полимеризации: блочная, в растворителях, эмульсионная или суспензионная.

*Блочный метод* проводится в отсутствие растворителя. Достоинством метода является возможность получения полимеров с высоким выходом, с высокой степенью чистоты.

- При периодическом способе смесь мономера с другими компонентами (инициаторы, катализаторы, пластификаторы и т.д.) загружается в форму и нагревается в ней до определенной температуры. Полимер получается в виде сплошного блока, чаще всего имеющего форму пластины, цилиндра и т.д. Формы охлаждаются, но низкая теплопроводность полимеризуемого вещества не позволяет поддерживать точную и равномерную температуру процесса. Поэтому процесс полимеризации протекает неравномерно: на участках местного перегрева возможна частичная деструкция цепи, что повышает полидисперсность продукта.

- Непрерывная блочная полимеризация заключается в том, что жидкий или газообразный полимер непрерывно входит в реактор (колонну, трубчатку и т.д.) и выходит из него в виде расплавленного полимера.

Процесс полимеризации в блоке имеет большую продолжительность, кроме того, его проводят при достаточно высоких температурах, поэтому его используют в основном для получения термостойких полимеров.

*Полимеризация в растворителях* проводится в относительно мягких условиях. Она лишена многих недостатков блочной полимеризации. При ее проведении устраняется возможность местных перегревов, поскольку обеспечивается хорошая теплопередача. Растворитель играет также роль разбавителя, уменьшается вязкость реакционной системы, что облегчает ее перемешивание. Однако данный способ полимеризации имеет и недостатки. При проведении полимеризации в ряде растворителей, например,

четырёххлористом углероде ( $\text{CCl}_4$ ), возрастает доля реакций передачи цепи, что приводит к уменьшению молекулярной массы полимера. Кроме того, полимер может быть загрязнен остатками растворителя, который не всегда легко удаляется из полимера. Существуют два варианта этого способа:

- Первый вариант: как мономер, так и полимер растворимы в данном растворителе. В результате полимеризации образуется раствор полимера в растворителе. В случае необходимости полимер выделяют из раствора осаждением, либо отгонкой растворителя. Этот метод, часто называемый лаковым, применяется в основном в том случае, когда лак идет непосредственно на дальнейшую переработку или в применение.

- Второй вариант: полимеризацию проводят в жидкости, в которой растворяется мономер, но не растворяется полимер. Полимер по мере образования выпадает в твердом виде и может быть отделен фильтрованием.

*Эмульсионный способ* характеризуется полимеризацией мономера в водной эмульсии. Для инициирования процесса применяют водорастворимые инициаторы, чаще – окислительно-восстановительные иницирующие системы. Эмульсия готовится размешиванием мономера в воде в присутствии эмульгатора, который понижает поверхностное натяжение на границе мономер–вода и облегчает диспергирование мономера в водной среде. Вокруг каждой взвешенной частицы мономера создается защитная оболочка эмульгатора, что делает эмульсию устойчивой.

Чем выше диспергирующая способность эмульгатора, тем больше дисперсных частиц мономера содержится в  $1 \text{ см}^3$  эмульсии. Если это количество взвешенных частиц обозначить  $[N]$ , концентрацию мономера –  $[M]$ , константу полимеризации –  $k_n$  и скорость образования радикалов –  $\rho$ , то степень полимеризации  $P$  и скорость полимеризации  $V$  можно определить по формулам:

$$P = k_n[N][M] / \rho,$$

$$V = k_n[M][N/2].$$

Таким образом, скорость и степень полимеризации зависят от диспергирующих свойств эмульгатора. Мономеры, нерастворимые в водном растворе инициатора, не полимеризуются без эмульгатора. В качестве эмульгаторов часто применяют соединения, у которых одна конечная группа является гидрофильной, а вторая – гидрофобной, например, мыла. Молекулы эмульгатора располагаются так, что их полярные гидрофильные группы входят в водную фазу, а гидрофобные углеводородные радикалы – в неполярный мономер. Эта группировка молекул эмульгатора, напоминающая частокол, предохраняет диспергированные капли мономера от слипания. В ходе эмульсионной полимеризации мономер проникает в углеводородную часть оболочки эмульгатора, а инициатор – в ее полярную часть. Полимеризация начинается в оболочке эмульгатора и заканчивается вне ее (в водной фазе), за счет присоединения молекул мономера, диффундирующего к растущей цепи.

Кроме эмульгаторов, при проведении эмульсионной полимеризации в реактор вводятся добавки для регулирования концентрации ионов  $H^+$ , поверхностного натяжения и степени полимеризации. В качестве регуляторов рН обычно применяются буферные соединения. Величина рН влияет в основном на протекание окислительно-восстановительных процессов и на стабильность эмульсии. Регулирование поверхностного натяжения достигается введением алифатических спиртов, например, амилового. Величина поверхностного натяжения влияет на размеры капель и стабильность эмульсии. Полимеризация может протекать на поверхности раздела капли мономер–вода, на поверхности или внутри мицелл мыла, на поверхности или внутри образующихся полимерных частиц, набухших в мономере. После полимеризации эмульгаторы разлагают сильными электролитами и продукты разложения отмывают водой. Полное удаление эмульгатора весьма затруднительно, между тем его остатки (даже в незначительных количествах) могут заметно снизить диэлектрические свойства полимера. Полимер получается в виде тонкодисперсного порошка.

Преимущества эмульсионной полимеризации:

1. Более равномерный температурный режим вследствие подвижности среды, сравнительно высокого для водной среды значения теплоотдачи и более эффективного перемешивания;
2. Возможность регулирования степени полимеризации, что приводит к уменьшению полидисперсности продукта;
3. Применение окислительно-восстановительных систем, позволяющих вести процесс при невысоких температурах.

К недостаткам эмульсионного метода полимеризации следует отнести трудности полного отделения эмульгатора, присутствие которого в полимере может значительно снижать диэлектрические свойства последнего, а также большое количество сточных вод, требующих специальной очистки.

*Суспензионная (бисерная или гранульная) полимеризация* характеризуется более грубой дисперсностью эмульсий мономера в воде, чем в случае эмульсионной полимеризации. Устойчивость дисперсии достигается механическим перемешиванием и введением в реакционную среду специальных добавок – стабилизаторов, в качестве которых применяют водорастворимые полимеры, например, поливиниловый спирт. В качестве инициаторов применяют водонерастворимые, но растворимые в мономере вещества, например, перекись бензоила. Механизм бисерной полимеризации близок к механизму блочной полимеризации, так как крупные капли мономера представляют собой обособленные микрореакторы, в которых протекает блочная полимеризация. Полимер выделяется в виде гранул, размер которых определяется размером исходных капель, т. е. природой и количеством эмульгатора. Достоинством данного способа является хороший теплоотвод, а недостатком – загрязнение полимера остатками стабилизатора.

*Газофазная полимеризация.* В этом случае мономер (например, этилен) находится в газообразном состоянии. В качестве инициаторов используются кислород и пероксиды. Процесс протекает при высоком давлении.



## 2. Функциональные группы в синтетических полимерах и методы их определения

Химическая стойкость является одной из важных характеристик полимеров, поскольку от нее во многом зависит выбор основных областей применения. Большинство пластмасс отличаются высокой химической стойкостью и превосходят в этом отношении традиционные природные материалы: металлы, дерево и другие. Химическая стойкость обусловлена особенностями строения полимеров, наличием или отсутствием функциональных групп, способных претерпевать превращения в среде различных реагентов, наличием и частотой поперечных сшивок. Наибольшей химической стойкостью по отношению к действию кислот и щелочей отличаются полимеризационные карбоцепные полимеры, не имеющие активных функциональных групп: полиолефины, полистирол, поливинилхлорид, перхлорвинил, фторопласты. Последние по своей химической стойкости превосходят наиболее стойкий к агрессивным средам металл – золото, которое растворяется в «царской водке» (смеси азотной и соляной кислот), в то время как фторопласты выдерживают без заметных изменений кипячение в этом реагенте в течение суток.

Поликонденсационные полимеры обычно имеют в основной цепи гетероатомы и обладают более низкой стойкостью в химических средах, что обусловлено взаимодействием полимера с реагентами, сопровождающимся разрушением цепи. Так, в полиамидах происходит гидролиз амидной группы в сильных кислотах и щелочах.

Химическая стойкость карбоцепных полимеров с функциональными группами зависит от химической активности последних. В таких полимерах под действием химических агентов происходит взаимодействие функциональных групп при сохранении основной цепи. Так, полиакрилонитрил неустойчив в концентрированных кислотах и щелочах из-за омыления нитрильной группы и образования полиакриловой кислоты. То

же происходит с полиметилметакрилатом, который вследствие гидролиза сложных групп превращается в полиметакриловую кислоту; поливинилацетат в аналогичных условиях переходит в поливиниловый спирт.

Растворимость полимеров, как и химическая стойкость, зависит от особенностей строения, наличия разветвлений, поперечных сшивок, присутствия полярных групп, длины макромолекулы и других факторов.

Чем меньше разветвлений в макромолекуле, больше ее длина и больше полярных групп, тем выше степень межмолекулярного взаимодействия и ниже растворимость полимеров. Растворимость уменьшается при увеличении упорядоченности макромолекул. Кристаллические полимеры, как правило, обладают меньшей растворимостью, чем аморфные полимеры того же химического строения.

Пластические массы, используемые как конструкционные материалы, должны обладать высокой химической стойкостью по отношению к тем средам, с которыми изделия контактируют в процессе эксплуатации: мыльно-содовым растворам, растворителям, раствором кислот и щелочей, пищевым средам. В связи с этим знание химической стойкости пластических масс является обязательным для специалиста. Оно позволяет установить правильность выбора пластмасс для изготовления тех или иных изделий.

Функциональный анализ полимеров проводят главным образом с целью количественного определения функциональных групп, находящихся в составе макромолекулы и на ее концах, а также наличия двойных связей.

Определение функциональных групп, находящихся в полимерной цепи, химическими методами основано на их непосредственном количественном взаимодействии с подходящими реагентами без предварительного разрушения цепи. Как правило, реакционная способность функциональных групп при переходе от мономера к полимеру изменяется мало, однако следует иметь в виду, что химические реакции функциональных групп полимеров из-за большой молекулярной массы и сложной структуры

макромолекул имеют особенности, которые необходимо учитывать при выборе реагентов.

**Определение и свойства гидроксильных групп.** В полимерах гидроксильные группы могут быть спиртовыми или фенольными. Спиртовые гидроксильные группы содержатся в насыщенных и ненасыщенных полиэфирах. Фенольные гидроксильные группы содержатся в фенопластах, поликарбонатах, полисульфонах и других. Ряд полимеров содержат в своих молекулах одновременно как спиртовые, так и фенольные гидроксильные группы. К ним относятся фенолоформальдегидные смолы, некоторые карборансодержащие полимеры и эпоксидные смолы. Для количественного определения гидроксильных групп применяют различные методы. Классическим методом определения гидроксильных групп является метод Чугаева и Церевитинова, основанный на реакциях с магниорганическими соединениями. Этот метод применяется главным образом для анализа низкомолекулярных полимеров. Для количественного определения гидроксильных групп в высокомолекулярных полимерах используется способность окиссоединений взаимодействовать с ангидридами и галогенангидридами органических кислот с образованием эфиров.

Для определения гидроксильных групп в полимерах чаще всего применяются уксусный и фталевый ангидриды. Существует несколько методов определения гидроксильных групп в полимерах путем этерификации указанными соединениями. Наибольшее применение имеют методы ацетилирования и фталирования в растворе пиридина. Этими методами производится количественное определение гидроксильных групп в поливиниловом спирте, неполных поливинилацетатах, неполных эфирах целлюлозы и в других гидроксилсодержащих полимерах при условии их растворимости в этерифицирующей смеси. Методом ацетилирования определяют первичные и вторичные спиртовые и фенольные гидроксильные группы. Третичные спиртовые и гидроксильные группы в 2,4,6-замещенных фенолах реагируют слабо. Определению мешает присутствие первичных и

вторичных аминов и низших альдегидов вследствие взаимодействия их с уксусным ангидридом. Ацетилирование спиртовых гидроксильных групп в некоторых случаях проводят в присутствии катализаторов — хлорной или толуолсульфокислоты.

*Метод Чугаева и Церевитинова* основан на взаимодействии магнийиодметила с гидроксилсодержащими соединениями. Образующийся метан собирают и определяют его количество. Молярное количество метана эквивалентно числу гидроксильных групп в полимере. Все реактивы, применяемые для проведения анализа, должны быть тщательно обезвожены, так как магнийиодметил разлагается в присутствии воды.

*Метод ацетилирования* основан на взаимодействии гидроксильных групп полимера с уксусным ангидридом в присутствии пиридина. При добавлении воды соль пиридина с уксусной кислотой быстро гидролизуетея с выделением свободной уксусной кислоты, которую титруют раствором гидроксида натрия вместе с уксусной кислотой, образовавшейся из избытка уксусного ангидрида.

*Метод газовой хроматографии* основан на взаимодействии гидроксилсодержащего полимера с реактивом Гриньяра с последующим газохроматографическим разделением продуктов реакции и растворителей и количественным измерением пика метана на хроматограмме.

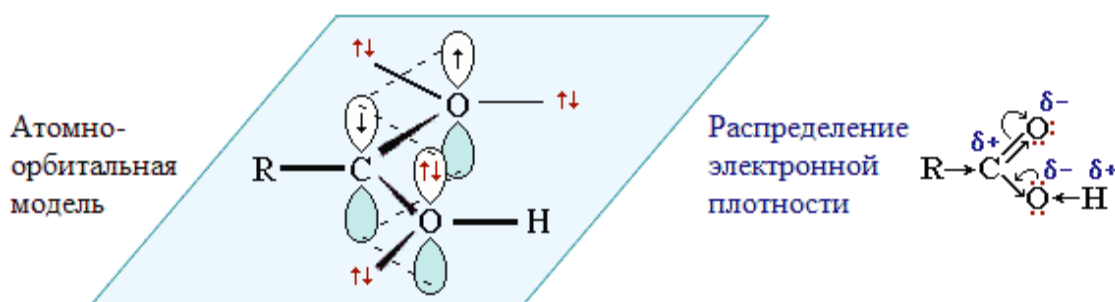
*Метод Фишера* основан на ацетилировании гидроксильных групп ледяной уксусной кислотой в присутствии концентрированной серной кислоты при нагревании с последующим титрованием реактивом Фишера выделившейся при реакции воды.

*Метод Верлея.* Этим методом чаще всего определяется содержание гидроксильных групп в поливиниловоом спирте.

**Определение и свойства карбоксильных групп.** Для некоторых классов полимеров характерно наличие групп, проявляющих кислотные или основные свойства. В этих случаях для количественного определения функциональных групп могут быть применены методы кислотно-основного

титрования с индикацией точки нейтрализации любым из принятых при кислотном-основном титровании методов (индикатор, потенциометрия, кондуктометрия, калориметрия). При этом особое значение имеет титрование с применением неводных сред (в том числе спиртов, уксусной или муравьиной кислоты, пиридина, диметилформаида).

Карбоксильная группа сочетает в себе две функциональные группы – карбонил и гидроксил, взаимно влияющие друг на друга. Это влияние передается по системе сопряжения  $sp^2$ -атомов O–C–O.



Электронное строение группы –COOH придает карбоновым кислотам характерные химические и физические свойства. Смещение электронной плотности к карбонильному атому кислорода вызывает дополнительную (по сравнению со спиртами и фенолами) поляризацию связи O–H, что определяет подвижность водородного атома (кислотные свойства).

В водном растворе карбоновые кислоты диссоциируют на ионы:



Однако карбоновые кислоты в целом слабые кислоты, в водных растворах их соли сильно гидролизуются. Пониженная электронная плотность ( $\delta^+$ ) на атоме углерода в карбоксильной группе обуславливает возможность реакций нуклеофильного замещения группы –OH. Группа –COOH за счет положительного заряда на атоме углерода снижает электронную плотность на связанном с ней углеводородном радикале, т. е. является по отношению к нему электроноакцепторным заместителем. Карбоксильная группа, являясь электроноакцептором, вызывает дополнительную поляризацию связи C–H в соседнем ( $\alpha$ -) положении и увеличивает подвижность  $\alpha$ -водородного атома в реакциях замещения.

Атомы водорода и кислорода в карбоксильной группе  $-\text{COOH}$  способны к образованию межмолекулярных водородных связей, что во многом определяет физические свойства карбоновых кислот. Вследствие ассоциации молекул карбоновые кислоты имеют высокие температуры кипения и плавления. При нормальных условиях они находятся в жидком или твердом состоянии. Например, простейший представитель – муравьиная кислота  $\text{HCOOH}$  – бесцветная жидкость с  $t_{\text{кип}} = 101,0\text{ }^\circ\text{C}$ , а чистая безводная уксусная кислота  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при охлаждении до  $16,8\text{ }^\circ\text{C}$  превращается в прозрачные кристаллы, напоминающие лед (отсюда ее название ледяная кислота). Простейшая ароматическая кислота – бензойная  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  ( $t_{\text{пл}} = 122,4\text{ }^\circ\text{C}$ ) – легко возгоняется, т. е. переходит в газообразное состояние, минуя жидкое. При охлаждении ее пары сублимируются в кристаллы. Это свойство используется для очистки вещества от примесей.

*Определение кислотного числа в полимере.* Для полимеров, содержащих карбоксильные группы  $-\text{COOH}$ , обычно определяют кислотное число, т. е. число миллиграммов  $\text{KOH}$ , требуемое на титрование свободных карбоксильных групп в 1 г полимера. Кислотные числа используют для определения массы по концевым кислотным группам. В карбоксильной группе можно замещать подвижный, легко ионизирующийся атом водорода положительными ионами, что ведет к образованию солей и эфиров. Поэтому определение карбоксильных групп сводится к их нейтрализации раствором щелочи.

*Спектрофотометрическое определение карбоксильных групп* основано на их титровании спиртовым раствором гидроксида калия на спектрофотометре при длине волны 602 нм.

*Определение карбоксильных групп полиамида.* Полиамиды – класс термостойких полимеров, ароматическая природа молекул которых определяет их высокую прочность вплоть до температуры разложения, химическую стойкость, тугоплавкость. К полиамамидам относятся как синтетические, так и природные полимеры, содержащие амидную группу

$-\text{CONH}_2$  или  $-\text{CO}-\text{NH}-$ . Из синтетических полиамидов практическое значение имеют алифатические и ароматические полиамиды. Алифатические полиамиды являются гибкоцепными кристаллизующимися ( $c_{\text{кр}} = 40\div 70\%$ ) термопластами, растворяются в сильнополярных растворителях (концентрированных  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCOOH}$ , крезолах, диметилацетамиде). Большинство ароматических полиамидов растворяется в ограниченном числе растворителей, что заметно сужает области их применения и усложняет технологию переработки. Метод определения карбоксильных групп основан на потенциометрическом титровании полиамида неводным раствором щелочи в диметилформамиде с использованием пары платиноокисного и каломельного электродов при постоянной скорости подачи титранта в анализируемый раствор и автоматической записи кривых титрования. В связи с непрерывной подачей рабочего раствора и одновременным непрерывным движением ленты самописца потенциометрические кривые зависимости потенциала от количества прибавленного реагента заменяются кривыми зависимости потенциала от длины бумажной ленты самописца. В методе применяется сравнение со стандартом. Предварительно титруют стандартный раствор, определяя, какому количеству стандартного раствора соответствует 1 мм бумажной ленты самописца. Эту величину используют при расчете концентрации исследуемого раствора. Сравнение со стандартом исключает необходимость строгого подбора электродных пар, растворителей, титрантов, обеспечивающих эквивалентное взаимодействие реагента с определяемым веществом. Это особенно важно при работе с неводными растворами.

***Определение и свойства аминогрупп в составе полимеров.*** Концевые аминогруппы содержат белки и синтетические полимеры: полипептиды, полиамиды, полигидразиды, полиуретаны, полимочевины, политриазолы. Аминогруппы в этих полимерах можно определять титрованием кислотами или ацелированием. Метод титрования получил более широкое распространение, так как не все высокомолекулярные соединения, содержащие аминогруппы на концах цепи, могут быть ацелированы из-за

их плохой растворимости в пиридине или других растворителях. С другой стороны, определению аминогруппы методом ацетилирования мешает наличие гидроксильных групп в полимерах. Для такого широкого круга полимеров с концевыми аминогруппами трудно подобрать универсальный метод количественного анализа.

*Аминогруппы в аминокислотах и их свойства.* Аминокислоты представляют собой бесцветные кристаллические вещества, плавящиеся с разложением при высоких и близких температурах. Поэтому температура плавления не может служить характерной константой для отдельных аминокислот. Большинство аминокислот легко растворимы в воде; в спиртах они, как правило, растворяются плохо.

Аминокислотами называются органические кислоты, содержащие одну или несколько аминогрупп. В зависимости от природы кислотной функции аминокислоты подразделяют на аминокарбоновые (например  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$ ); аминосульфоновые (например  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{H}$ ); аминофосфоновые ( $\text{H}_2\text{NCH}[\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2]_2$ ); аминоарсиновые (например,  $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{AsO}_3\text{H}_2$ ).

По физическим и химическим свойствам аминокислоты резко отличаются от соответствующих кислот и оснований. Они лучше растворяются в воде, чем в органических растворителях; хорошо кристаллизуются; имеют высокую плотность и исключительно высокие температуры плавления. Эти свойства указывают на взаимодействие аминных и кислотных групп, вследствие чего аминокислоты в твердом состоянии и в растворе (в широком интервале рН) находятся в цвиттер-ионной форме (т. е. как внутренние соли). Взаимное влияние групп особенно ярко проявляется у  $\alpha$ -аминокислот, где обе группы находятся в непосредственной близости.

*Кислотно-основные свойства аминокислот.* Аминокислоты содержат одновременно основную (аминную) и кислотную (карбоксильную) группы. Для карбоксильной группы характерна способность отщеплять протон



(диссоциация), в то время как аминогруппа, напротив, склонна к присоединению протона. В связи с этим аминокислоты являются амфотерными соединениями, способными давать соли как с основаниями, так и с кислотами, а также могут существовать в виде внутренних солей, которые можно рассматривать как биполярные ионы: В пользу такого строения аминокислот свидетельствует ряд экспериментальных данных. Известно, что слабо диссоциирующие алифатические кислоты в водных растворах дают в спектре комбинационного рассеяния характерную для карбоксильной группы линию (частота  $\sim 1650 \text{ см}^{-1}$ ), которая при добавлении сильной щелочи исчезает, так как образующаяся соль почти полностью диссоциирована. Первичные амины в свою очередь дают в спектре комбинационного рассеяния интенсивные линии с частотой  $3320\text{--}3380 \text{ см}^{-1}$ . В спектрах комбинационного рассеяния растворов аминокислот и те, и другие линии отсутствуют. Однако при подкислении раствора аминокислоты появляется линия, отвечающая карбоксильной группе (превращение  $-\text{COO}^- \rightarrow -\text{COOH}$ ), а при подщелачивании — линия, характерная для аминогруппы (превращение  $^+\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2$ ).

*Спектрофотометрия.* Определение аминогрупп основано на их реакции с *N,N'*-диметиламино-*n*-бензальдегидом в диметилформамиде в кислой среде с последующим измерением интенсивности поглощения при 440 нм.

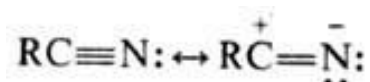
***Определение и свойства нитрильных групп.*** Нитрилы – органические соединения, содержащие одну или несколько цианогрупп  $-\text{CN}$ , связанных с органическим радикалом.

Атомы С и N в цианогруппе имеют *sp*-гибридизацию; длины связей, например для  $\text{CH}_3\text{CN}$ , составляют 0,1468 нм (C–C) и 0,116 нм (CN); средняя энергия связи CN 672 кДж/моль. Часто нитрилы рассматривают как производные синильной кислоты – цианиды (например,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CN}$  аллилцианид) или цианозамещенные углеводороды (например,  $\text{HC}(\text{CN})_3$  трицианометан). Нитрилы представляют собой бесцветные жидкости или

твердые вещества; плохо растворяются в воде (за исключением низших алифатических нитрилов), хорошо растворяются во многих органических растворителях.

В ИК-спектрах нитрилов и спектрах комбинационного рассеяния присутствует характеристическая полоса 2220–2270 см<sup>-1</sup>.

*Химические свойства нитрилов.* Электронное строение нитрилов может быть представлено с помощью резонансных структур:



В соответствии с этим нитрилы вступают в реакции с электрофильными реагентами (по атому N) и нуклеофильными реагентами (по атому C). Они также образуют комплексы с солями металлов с участием неподеленной пары электронов атома N (например, CuCl, NiCl<sub>2</sub>, SbCl<sub>5</sub> и др.). Благодаря ненасыщенности и легкой поляризуемости, цианогруппа активирует связанный с ней органический радикал, например, облегчает диссоциацию связи C–H у α-углеродного атома, а благодаря незначительному стерическому эффекту обеспечивает легкость реакций присоединения по связи CN.

### 3. Качественные реакции полимеров

Для полимеров, как и для низкомолекулярных органических соединений, не существует систематических схем анализа, подобных схемам анализа неорганических веществ. Поэтому при анализе полимеров необходимо проводить предварительные или ориентировочные опыты, которые позволяют выбрать направление исследования.

Главной целью этих исследований является обнаружение основных элементов, типа структуры, функциональных групп, установление кислотного или основного характера исследуемого полимера и других специфических реакций.

*Поведение полимеров при внесении в пламя горелки.* Наблюдение поведения полимеров в синем конусе пламени горелки является одним из предварительных приемов идентификации.

При сжигании полимера одновременно протекает ряд процессов: обезвоживание, термическое разложение, взаимодействие с водой, выделяющейся при высоких температурах (и поэтому действующей как перегретый пар); окислительно-восстановительные реакции и др. Наблюдение за поведением вещества при сжигании может дать ценные сведения о его составе.

*Выполнение анализа.* Небольшую пробу полимера помещают на стеклянную лопаточку и вносят в синий конус пламени горелки; при этом отмечают поведение полимера, окраску пламени, запах выделяющихся газообразных продуктов. Характеристика полимеров по этим признакам представлена в табл. 2.

**Таблица 2.** Идентификация полимеров

Поведение в пламени	Характеристика пламени	Запах	Реакция продуктов пиролиза	Полимеры
Плавится, горит, продолжает гореть при вынесении из пламени	Светящееся пламя, внутри окрашено в синий цвет	Горящего парафина	–	Полиэтилен, полипропилен
То же	Коптящее пламя	Изобутилена	–	Полиизобутилен
То же	То же	Фенольный слабый	–	Поликарбонаты
То же	Светлое пламя	Формальдегида	–	Полиформ-альдегид
То же	Синеватое пламя с желтыми краями	Жженого рога	Щелочная	Полиамиды
То же	То же	Резкий	То же	Полиуретаны
То же	Желто-зеленая кайма и искры в пламени	Уксусной кислоты и жженой бумаги	Кислая	Ацетилцеллюлоза
Горит, продолжает гореть при удалении из пламени	Яркое коптящее пламя	Цветочный сладковатый	–	Полистирол
То же	Светящееся	Сладковатый	Кислая	Полиэфир
То же	То же	Древесного угля	То же	Фенольнофурфурольные и фурилонные
То же	–	Формальдегида	–	Резорциноформальдегидные
То же	Коптящее	Специфический	Кислая	Эпоксидные
То же	Светящееся, синеватое	Острый	Кислая	Полиакрилаты
То же	Светящееся	Цветочный	То же	Полиметакрилаты
То же	Синеватое с желтыми краями	Прогорклого масла или сыра	Кислая	Поливинилбутираль

Поведение в пламени	Характеристика пламени	Запах	Реакция продуктов пиролиза	Полимеры
То же	Светящееся	Уксусной кислоты	То же	Поливинилацетат
То же	Светящееся, синеватое	Специфический; жира и рыбы	То же	Поливиниловый спирт
То же	Яркое белое пламя, быстрое сгорание	Оксидов азота	Кислая	Нитроцеллюлоза
То же	Яркое искрящееся пламя, желто-белое	Масляной кислоты, жженой бумаги	То же	Ацетобутират целлюлозы
То же	Яркое	Жженой бумаги	То же	Целлюлоза
То же	Пламя окружено желто-зеленой каймой	Сладковатый, жженой бумаги	То же	Этилцеллюлоза
То же	Светящееся, коптящее	Горького миндаля	–	Бензилцеллюлоза
То же	Яркое коптящее	Резкий, скипидара	Нейтральная	Натуральный каучук, бутадиеновый каучук
Горит, при удалении из пламени гаснет	Коптящее, иногда с зеленой каемкой	Резкий запах хлористого водорода	Кислая	Хлоросодержащие
Загорается трудно	Белое	Рыбы, формальдегида	То же	Меламиноформальдегидные
То же	–	Фенола, формальдегида	Нейтральная, иногда слабо-кислая	Фенолоформальдегидные
Обугливается, по краям белый налет	Белое	Аммиака, формальдегида	Щелочная	Карбамидноформальдегидные
Не горит, разлагается	–	Резкий	–	Политетрафторэтилен
То же	–	–	–	Полиимиды

Идентификация полимеров – установление тождества полимера с известным соединением по достаточному числу признаков. Для идентификации полимера необходимо больше параметров, чем для идентификации низкомолекулярного соединения. Следует учитывать ряд факторов, которые значительно усложняют интерпретацию полученных данных: полимеры содержат молекулы различной длины, которые могут иметь различные концевые группы, разветвления в цепи, различное стереохимическое строение цепей и т. п. Большинство полимеров плохо растворимы, причем растворимость разных по длине и разветвленности молекул одного полимера может быть различной.

Для сравнительно полной идентификации полимера необходимо установить химический состав, молекулярный вес и молекулярно-массовое распределение, виды концевых и боковых групп, принадлежность к типу линейных, разветвленных или трехмерных полимеров, изомерию основной цепи.

## 4. Отдельные представители пластполимеров

### 4.1. Полиэтилен. Новейшие достижения в производстве и переработке полиэтилена

Постоянно разрабатываются новые виды этого уникального полимера, которые находят применение во все большем количестве отраслей производства. Поэтому на сегодняшний день остается актуальной проблема утилизации полимерных изделий из полиэтилена.

Методы получения ультрадисперсных материалов разделяют на химические, физические, механические и биологические. Большой интерес представляют методы получения наночастиц, в значительной степени лишенные недостатков, характерных для традиционных способов. Одним из таких подходов является синтез неорганических наночастиц в неводных средах с использованием растворимых в данных условиях производных металлов – их галогенидов или органических соединений, например, алкоголятов. Большой интерес представляет синтез наночастиц непосредственно в полимерной матрице. При этом полностью исключается возможность агломерации наночастиц и возможно получение композитных материалов на основе полимеров, модифицированных наночастицами.

*Как утилизировать полимер «вечного использования»?* Массовое использование полиэтилена породило экологическую проблему – стремительное накопление отходов на свалках. По разным оценкам, в твердых бытовых отходах на долю полиэтилена приходится до 8–10 %.

Полиэтилен не подвержен гниению, стоек к действию сильных кислот и щелочей, практически нерастворим, разлагается сотни лет, выделяя вредные вещества, загрязняющие почву и водоемы. При сжигании – сгорает не полностью, с образованием токсичных диоксинов, губительных для всего живого: яды накапливаются в органах и тканях и вызывают дерматиты, язвы и даже мутации. Пиролиз полиэтиленовых отходов широкого применения не получил – он экономически оправдан лишь при наличии массовых

источников сырья (от 20 тыс. т в год). Наиболее оптимальный и выгодный вариант утилизации изделий из полиэтилена – вторичное использование. Это реальная возможность ресурсосбережения, удешевления продукции, сокращения капитальных затрат.

Отходы полиэтилена разнообразны по форме, составу, месту сосредоточения, загрязненности, степени «подготовленности» для повторного использования. Их можно разделить на несколько групп:

- технологический брак (2–10 %) (мало отличается от кондиционных изделий, используется на месте как возвратное сырье или низкосортная товарная продукция);
- однородные по составу отходы промышленного потребления (вышедшие из строя изделия, пленки, тара, емкости, трубопроводы, оплетки кабелей);
- составная часть отходов на свалках (упаковочные пленки и пакеты, бутылки, предметы обихода);
- по степени сохранности (материалы с незначительной степенью деструкции и с частичной утратой полезных характеристик).

Большая часть полиэтиленового «лома» перемешана с другими отходами. Есть два основных направления технических решений по рециклингу полиэтилена – выделение однородных материалов и переработка в изделия смесевых отходов.

*Разные типы отходов – разные способы переработки.* В зависимости от назначения продукции и вида вторичного полиэтиленового сырья, технологический цикл переработки может включать операции сортировки, очистки, фракционирования, измельчения, дробления, агломерации, гранулирования и формования изделий.

Крупногабаритные обломки режутся на циркулярных пилах или лентопильных станках. Для мелких кусков используются щековые или роторные дробильные агрегаты; гидроизмельчители; аппараты, охлаждаемые сжиженным углекислым газом.



Очистка от загрязнений проводится на узлах отмывки или на моющих ресурсосберегающих линиях с системой регенерации растворителей.

Из смесей термопластов полиэтилен извлекают методом грохочения (сепарация по крупности на просеивающих поверхностях) с последующей воздушной сепарацией или флотацией в солевых растворах разной плотности.

Для уменьшения объема, дегазации, очистки, отходы спекают. Агломерат (с размером частиц 2–15 мкм) используется как товарная продукция или направляется на гранулирование для производства вторичной гранулы более высокого качества.

Полиэтилен повторного использования отличается повышенной вязкостью расплава. Его гранулирование проводится при более высоких температурах в устройствах, снабженных роторно-ножевыми измельчителями, фильтрами, насосами для расплава. Такие грануляторы позволяют перерабатывать, дегазировать и целенаправленно модифицировать почти любые отходы.

*Полезные изделия из отходов.* Смесовые отходы, с высоким содержанием инородных включений органической и неорганической природы, перерабатываются литьем или интрузией при невысоких давлениях. Технология интрузии заключается в том, что полимерные отходы сначала измельчаются, а затем перемешиваются между собой для получения однородного и гомогенного материала. Литье и интрузия при невысоких давлениях являются малозатратными способами производства слабонагруженных деталей для декоративного уличного ограждения. Отходы с небольшим сроком использования (одноразовая тара, бытовые пленки, бутылки), целесообразно перерабатывать в изделия аналогичного типа. Из материалов с измененной структурой производят массивные изделия с невысокой механической прочностью.

Активно развивается направление по производству композитов из вторичных полимеров и наполнителей: древесных опилок, резиновой

крошки. Из них производят емкости, отделочную плитку, мебель, декоративные детали для автомобилей. Вторичная гранула используется как добавка к обычному полиэтилену в производстве типовых изделий или в качестве связующего в композитах для изготовления напорных труб, емкостей большого объема, другой продукции. Из вторичной гранулы производят тару и упаковку для непродовольственных товаров, толстые строительные пленки, трубопроводы и резервуары для дренажных систем.

В настоящее время активно разрабатываются три направления:

- введение в структуру биоразлагаемых полимеров молекул, содержащих в своем составе функциональные группы, способствующие ускоренному фоторазложению полимера;
- получение композиций многотоннажных полимеров с биоразлагаемыми природными добавками, способными в определенной степени инициировать распад основного полимера;
- направленный синтез биodeградирующих пластических масс на основе промышленно выпускаемых синтетических продуктов.

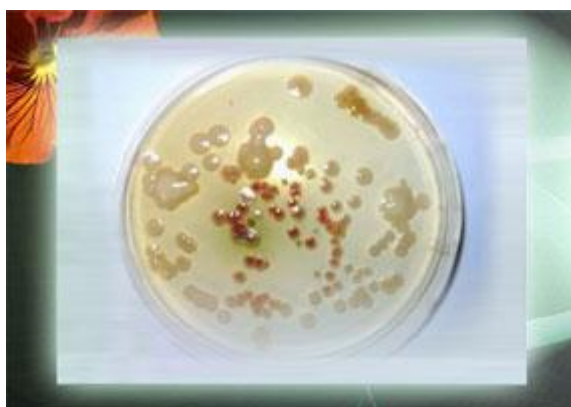
К фоторазлагаемым полимерам относятся сополимеры этилена с оксидом углерода. Фотоинициаторами разложения полиэтилена являются винилкетонные мономеры. Введение их в количестве 2–5 % в качестве сополимера к этилену позволяет получать пластики со свойствами, близкими к полиэтилену, но способными к фотodeградации при действии ультрафиолетового излучения в пределах 290–320 нм. Еще одним подходом к решению проблемы уничтожения пластмассовых отходов является выведение особых мутаций микроорганизмов, способных разрушать синтетические полимеры. В лаборатории Астраханского государственного технического университета увенчался успехом почти десятилетний труд по выведению микроорганизмов, пожирающих пластик. Оказалось, что источником питания для плесневых грибов микромицетов может служить полиэтилен. Исследования под микроскопом показали, что грибы, попадая на поверхность полиэтилена, начинают потреблять его частицы. В мае 2008 г.

16-летний канадец Дэниел Берд был награжден за открытие бактерий рода *Sphingomonas*, разрушающих 43 масс. % полиэтиленового мусора менее чем за три месяца. Дэниел Берд доказал, что пластиковые пакеты разлагаются в обычной почве под воздействием определенных микробов. Два микроорганизма, обитающие в почве, ответственны за распад пластика. Но в обычных условиях, процесс распада занимает до тысячи лет, поскольку микроорганизмы присутствуют в почве в малом количестве. Заслуга Дэниэла в том, что его метод заставляет пластик разлагаться на 43 масс. % всего за шесть недель. В задачу Дэниэла входило выделить эти микроорганизмы из общей массы. Начал Дэниел с того, что перетер пакеты в порошок. Затем он смешал бытовую химию, дрожжи, водопроводную воду. Таким образом, он создавал раствор для лучшего роста микроорганизмов. В раствор он добавил полимерный порошок и почву и все перемешал в шейкере. Спустя три месяца Дэниел Берд отфильтровал оставшийся пластиковый порошок, а раствор разлил в три фляги. В них же поместил по полоске, оторванной от пластикового пакета. Контрольную полоску он поместил во флягу с прокипяченным, содержащим мертвые бактерии, раствором. Через шесть недель Дэниел взвесил полоски. Контрольная полоска не изменила свой вес, а полоски, которые находились в растворе с живыми бактериями, стали весить на 17 % меньше. Для идентификации бактерий, Дэниел поместил их на агаровую пластинку. В результате он обнаружил четыре микроорганизма. Проведя дополнительные опыты с полосками пластиковых пакетов, Дэниел обнаружил, что только одна бактерия способна разлагать пластик. Затем Дэниел Берд смешивал эту бактерию с оставшимися и выяснил, что при взаимодействии с одной из них, вес полимерных полосок уменьшается уже на 32 %. С помощью тестов он определил их названия. Основная – бактерия *Sphingomonas*, помощник – бактерия *Pseudomonas*.

Дальнейшие испытания при разной температуре, концентрации, добавлении ацетата натрия привели к тому, что Дэниел добился распада на 43 масс. % за шесть недель.

В настоящее время в ОАО «Биохиммаш» выделены из окружающей среды микроорганизмы, способные использовать углерод полиэтилена в своем метаболизме в качестве источника углерода. В результате проведенных исследований было установлено, что полиэтилен может подвергаться деструкции под воздействием микроорганизмов. Среди этих микроорганизмов были обнаружены один вид грибов и пять доминирующих видов бактерий, образующих консорциум.

*Условия культивирования.* Образцы полиэтилена измельчали до частиц размером не более 5 мм (рис. 1).



**Рис. 1.** Фрагмент полиэтиленовой пленки

К навескам измельченного полиэтилена добавляли стерильную синтетическую питательную среду следующего состава:

$K_2HPO_4$ .....	7,0 г
$KH_2PO_4$ .....	0,3 г
$Mg SO_4 \cdot 7H_2O$ .....	0,1 г
$(NH_4)_2SO_4$ .....	1,0 г
Na-цитрат $\cdot 3H_2O$ .....	0,5 г

Микроэлементы:

$MgO$ .....	0,1 г;
$FeCl_3$ .....	0,054 г;
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ .....	0,014 г;
$MnSO_4 \cdot 4H_2O$ .....	0,011 г;
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ .....	0,0025 г;

CoSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O.....0,0028 г;  
H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>.....0,0006 г;  
Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O.....0,0049 г.  
Дистиллированная вода.....до 1 л.

В качестве источника углерода использовали измельченный полиэтилен. В приготовленную питательную среду вносили 1 мл посевного материала, содержащего консорциум микроорганизмов (5 штаммов). Процесс биодеструкции полиэтилена проходит в анаэробных условиях; на начальной стадии с выделением газа, в дальнейшем – с потреблением выделенного газа.

Микроскопирование фрагментов, полиэтиленовой пленки показало, что деструкция полиэтилена начинается в местах механического повреждения пленки с образованием перфорированных участков, затем нитеобразной структуры, и сферических образований, вероятно, содержащих продукты разрушения полиэтилена (рис. 2).



**Рис.2.** Деструкция фрагмента полиэтиленовой пленки

По окончании процесса культивирования через двенадцать месяцев был получен осадок активного ила с незначительными включениями фрагментов неразрушенной полиэтиленовой пленки и культуральная жидкость, цвет которой менялся от светло-желтого до темно-коричневого, опалесцирующего, в зависимости от типов полиэтилена. Структура осадка представлена на рис. 3. Были проведены анализы зрелой культуральной жидкости.

В процессе анаэробного культивирования консорциума микроорганизмов с использованием полиэтилена в качестве единственного источника углерода происходит утилизация полиэтилена с выделением смеси газообразных углеводородов, а также с образованием органических кислот. Состав микрофлоры, качественное и количественное содержание продуктов метаболизма изменяется с увеличением продолжительности культивирования микроорганизмов. Так, в течение первого месяца культивирования происходит значительное выделение газа при неизменном составе микрофлоры культуральной жидкости и практически неизменном весе полиэтиленовой массы. После трех месяцев культивирования потери в массе полиэтилена составляют до 32,5 масс. % в зависимости от исходной концентрации полиэтилена. К третьему месяцу культивирования потеря в массе полиэтилена замедляется. При длительном культивировании (более одиннадцати месяцев) в культуральной жидкости образуется осадок активного ила, содержащий незначительное количество мелких фрагментов полиэтиленовой крошки.



**Рис. 3.** Структура осадка активного ила

Для оптимизации процесса в дальнейших исследованиях, на наш взгляд, культивирование следует вести в непрерывном режиме, т. е. с подпитками свежей питательной средой и отводом продуктов метаболизма.

**Модификация полиэтилена.** Помимо ПЭ разной плотности, существуют виды полиэтилена, которые используются для создания специальных строительных материалов. К таким видам относятся:

- сшитый полиэтилен – ПЭ-с;

- вспененный полиэтилен – ППЭ;
- хлорсульфированный полиэтилен – ХСПЭ;
- сверхвысокомолекулярный полиэтилен – СВМПЭ.

*Сшитый полиэтилен (ПЭ-с).* Полиэтилен с большим молекулярным весом, получаемый из обычного ПЭ низкого давления (ПЭНД) путем сшивания его линейных молекул при помощи ионизирующего излучения, органосилоксанов или пероксидов и при повышенном давлении. Сохраняя все преимущества обычного полиэтилена, сшитый полиэтилен имеет большую прочность и теплостойкость, не течет при нагреве. Применяется для систем водоснабжения, трубопроводов, отопления.

Вслед за применением в системах напольного отопления растет спрос на полимерные системы хозяйственного и питьевого водоснабжения жилых и общественных зданий, системы подключения и разводки центрального и индивидуального отопления. Все более широкое распространение получают системы обогрева открытых поверхностей и системы «Meltaway», применяемые для предотвращения обледенения дорог, тротуаров, взлетно-посадочных полос, производственных помещений.

На дорогах и тротуарах, оборудованных системой «Meltaway», исключено образование наледи, благодаря чему повышается безопасность движения автотранспорта и пешеходов. Система была смонтирована и успешно эксплуатируется на Малой Садовой улице в Санкт-Петербурге и на террасе Константиновского дворца в Стрельне. С системой снеготаяния, установленной под покрытием парковочной площадки, можно забыть об утомительной уборке снега. Система «Meltaway» используется для футбольных полей, а также для обогрева поверхностей спортивных площадок, футбольных полей, беговых дорожек и позволяет проводить спортивные соревнования и матчи круглый год.

*Вспененный полиэтилен (пенополиэтилен – ППЭ).* Экологически чистый, безопасный полиэтилен, получаемый путем вспенивания его бутан-пропановой смесью, успешно используется как тепло-, звуко-, гидро- и

электроизоляции в строительстве, автомобилестроении, энергетике, электронике и легкой промышленности.

*Хлорсульфированный полиэтилен (ХСПЭ).* Каучукоподобный полиэтилен, получаемый при его взаимодействии с сернистым ангидридом и хлором. Такой полиэтилен имеет способность к вулканизации. Используется хлорсульфированный полиэтилен для получения износостойких и коррозионностойких покрытий полов, а также клеев и герметиков. На основе ХСПЭ получают атмосферостойкие и коррозионностойкие краски и лаки для защиты бетона, металла и других материалов от химически агрессивных и атмосферных воздействий.

*Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ).* Он получается при низком давлении с достаточно высокой степенью полимеризации. СВМПЭ – конструкционный полимер с универсальными физико-механическими свойствами для применения в самых разных областях. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен обладает высокой морозостойкостью, коррозионной стойкостью, ударопрочностью, стойкостью к абразивному воздействию, низким коэффициентом трения, физиологической инертностью. СВМПЭ образует высокопрочные нити, которые используются для изготовления сверхпрочных волокон, ударопрочных, маслобензостойких резинотехнических композиционных материалов, защитных полимерных покрытий. Волокна имеют высокие значения прочности и модуля упругости, устойчивость к динамическому утомлению, влаге и плесени, долговечность – обеспечивают ему преимущество при применении в аэрокосмической технике, оборонной промышленности, транспорте, связи и других областях. СВМПЭ находит широкое применение в медицине: для изготовления эндопротезов суставов в хирургии, имплантатов в стоматологии, различных ортопедических изделий.

Общемировой объем выпуска ПЭ сверхпрочного волокна в 2008 г. составил 14,5 тыс. т. Высокопрочные ПЭ волокна формируют из ультравысокомолекулярного ПЭ из растворов сухим способом с



применением легколетучих растворителей (декалин) или мокрым способом с применением минеральных масел. Сухой способ применяется большинством производителей.

*Армированный полиэтилен.* Для армирования полиэтилена используются волокнистые материалы: полиэтиленовые, полиэтилентерефталатные, лавсановые, арамидные, углеродные, кварцевые, асбестовые, металлические нити, сетки, фольга, пластины.

Слоистые композиции полиэтилена с разными усиливающими материалами имеют широкий спектр технических характеристик. Особенно востребована трубная и пленочная продукция из армированного полиэтилена.

Их физико-механические свойства сравнимы со свойствами сплавов из легких металлов – на основе монолитных конструкций полиэтилена и высокоориентированных полиэтиленовых волокон производятся даже бронежилеты высокого класса защиты.

Был исследован процесс модификации сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) наночастицами оксидов переходных металлов, таких как титан, тантал и цирконий, получаемых в ходе химических превращений производных этих металлов непосредственно в полимерной матрице. Модификация СВМПЭ наночастицами оксидов металлов, получаемых непосредственно в полимерной матрице, является методом, позволяющим получать композитные материалы, обладающие улучшенными эксплуатационными характеристиками. Находящиеся в полимерной матрице наночастицы оксидов оказывают влияние на формирование надмолекулярной структуры СВМПЭ, придавая ему новые свойства, такие как повышение температуры плавления, понижение температуры стеклования, большую механическую прочность и т. д. Эффект проявляется при введении в СВМПЭ от 0,01 % наночастиц оксидов. К настоящему времени разработаны методы, позволяющие получать образцы полимерных композитных наноматериалов, содержащих от 0,01 до 2,2 % наноразмерного наполнителя.

## 4.2. Новейшие достижения в производстве и переработке полипропилена

Полипропилен (ПП) иногда называют «королем» пластмасс. Известно, что полипропилен не является самым популярным полимером, пропуская вперед в списке лидеров как минимум полиэтилен и поливинилхлорид. Однако на сегодняшний день по темпам роста производства полипропилен вне конкуренции. Сфера его применения стремительно расширяется. И это при том, что весь научный и технический потенциал этого полимера до сих пор не реализован.

***Модифицирующие добавки для полипропиленовых упаковочных материалов.*** В последние годы была разработана добавка «АМПАСЕТ 100196», которая представляет собой концентрат на основе полиэтилена с содержанием  $\text{CaCO}_3$ , равным 70 масс. %. Его введение в состав ПП позволяет создавать сетчатую структуру из фибрилл, связанных между собой через частички мела в направлении вытяжки экструдата и в меньшей степени – в поперечном направлении. Степень фибрилляции («густота сетки») регулируется путем изменения содержания добавки «АМПАСЕТ 100196» и степенью вытяжки, что позволяет целенаправленно управлять физико-механическими свойствами готовых изделий. Сама по себе добавка повышает прежде всего модуль упругости материала. В то же время контролируемое создание сетчатой структуры способствует равномерному перераспределению напряжений между фибриллами под воздействием приложенной к изделию нагрузки, и тем самым увеличивает его прочность при растяжении. Использование мела с малым средним размером частиц обеспечивает создание более равномерной и однородной сетчатой структуры материала.

***Блокирующий аминный светостабилизатор.*** Как известно, под фото- и, в частности, УФ-деструкцией понимают деструкцию полимерных материалов под действием солнечного излучения в присутствии кислорода

воздуха, в результате чего происходит ухудшение механических свойств, изменение цвета и охрупчивание изделий. Применение блокирующего аминного светостабилизатора HALS (Hindered Amine Light Stabilizers) в составе полимерного материала хотя и не останавливает этот негативный процесс, но существенно его замедляет. Активный компонент светостабилизатора как бы «конкурирует» с кислородом в «борьбе» за свободные радикалы. Не поглощая УФ-излучение, HALS активно «работает» во всем объеме изделия, включая поверхностные слои, и снижает деструкцию полимерного материала, проявляющуюся в обрывах цепей макромолекул в результате окислительного процесса. Эта добавка может также выполнять роль эффективного термостабилизатора при температурах ниже 120 °С. Разработанный на основе ПП концентрат «АМПАСЕТ 401311» содержит 20 % смеси олигомерных и мономерных HALS-стабилизаторов и 0,2 % антиоксидантов. Пакет антиоксидантов, содержащийся в концентрате, препятствует термомеханической деструкции материала во время производства пленки и термодеструкции готового изделия при его нагреве во время эксплуатации. Антиоксиданты существенно повышают эффективность действия концентрата «АМПАСЕТ 100196» и оказывают синергическое действие при защите изделия от термо- и УФ-деструкции, что особенно важно при производстве изделий с большой удельной поверхностью (волокно, тонкая лента, тонкие нити), предназначенных для использования вне помещения.

### **4.3. Новейшие достижения в производстве и переработке полистирола**

Полистирол обладает исключительно высокой водостойкостью и весьма высокими диэлектрическими свойствами, позволяющими применять его в качестве высокочастотного диэлектрика. Из него готовят детали радио- и электроаппаратуры, оболочки высокочастотного кабеля и т. д. Высокая щелоче- и кислотостойкость полистирола (даже к плавиковой кислоте)

определила его применение в качестве антикоррозийного материала для химической аппаратуры, лабораторной посуды и аккумуляторных баков. Недостатки полистирола – низкая теплопроводность и склонность к старению. Для повышения теплостойкости полистирол смешивают с мраморной пылью или другими наполнителями.

Полимеры замещенных стиролов обладают повышенной теплостойкостью. Введение алкильных и галогензаместителей в состав мономера повышает термическую устойчивость полимера. Из полимеров замещенных стиролов наибольшее применение получили полихлорстиролы и полиметилстиролы. Теплостойкость полидихлорстирола значительно выше, чем полистирола, но наличие двух атомов хлора в ядре снижает пробивное напряжение и повышает диэлектрические потери полимера. Поэтому чаще применяют полимонохлорстирол. Полиметилстиролы менее теплостойки, чем полихлорстиролы, но сохраняют высокие диэлектрические свойства полистирола. Полифторстиролы обладают повышенной химической стойкостью, теплостойкостью и высокими диэлектрическими свойствами; препятствием к их широкому применению служит сложность синтеза и полимеризации фторстиролов, тогда как хлорстиролы и метилстиролы полимеризуются легко.

Для изготовления полистирола с повышенными техническими свойствами большое значение имели работы по получению изотактических полимеров стирола. Изотактический полистирол имеет  $t_{пл} = 220 \div 230 \text{ } ^\circ\text{C}$  (обычный полистирол размягчается при  $85\text{--}110 \text{ } ^\circ\text{C}$ ).

Благодаря прозрачности и высокому коэффициенту преломления полистирол применяется для изготовления оптических стекол, прозрачных моделей и в галантерее; физиологическая безвредность позволяет изготавливать из него изделия гигиенического назначения и тару для фармацевтических препаратов. Полистирольные лаки применяются для электроизоляционных и антикоррозионных целей.

Основной метод переработки полистирола в изделия – литье под давлением. Обладая аморфной структурой, полистирол размягчается и сохраняет требуемую текучесть в широком интервале температур, что значительно облегчает процесс переработки полистирола. Обычная температура инъекции полистирола ~200 °С. Полистирольная пленка, аналогично полиэтиленовой, получается экструзией размягченного полистирола через кольцевую или плоскую щель. Экструзией через решетку образуются полистирольные нити. По выходе из шнек-машины полистирольные пленки и нити подвергаются быстрому растягиванию. При этом беспорядочно расположенные макромолекулы принимают параллельную ориентацию по направлению растягивания. Такая вытяжка определяет гибкость полученной пленки или нити и значительно повышает прочность материала по направлению вытяжки; последняя заключается в пропускании материала через две последовательно расположенные пары валиков, из которых вторая пара вращается примерно на 50 % быстрее.

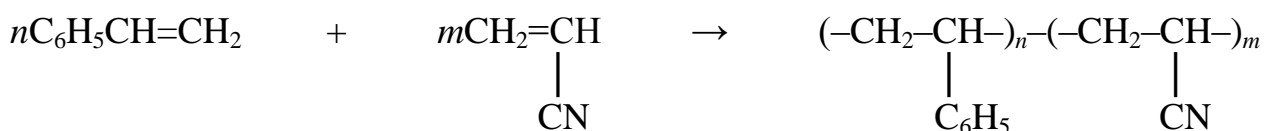
Полистирольная пленка применяется в электротехнике в качестве гибкой изоляции. Свойства полистирола и полимонохлорида приведены в табл. 3.

Полистирол устойчив к воздействию концентрированных растворов щелочей и всех кислот (за исключением азотной кислоты). Не растворяется в спирте, парафиновых углеводородах, растительных маслах и воске. Растворим в ароматических углеводородах, алифатических эфирах, хлорированных углеводородах и во многих кетонах. Длительное воздействие солнечного света, в особенности при температуре ~80 °С, вызывает поверхностное пожелтение полистирола. При нагревании до 300 °С полистирол деполимеризуется, образуя смесь мономера с различными многоядерными соединениями, например дифенилэтаном и трифенилбензолом. Полистирол горюч; полихлорстиролы негорючи. Стирол легко полимеризуется с рядом ненасыщенных соединений. Так, хорошо известен и широко применяется в промышленности синтетический каучук

СКС – сополимер стирола и дивинила. Большое техническое значение имеют сополимеры стирола с акрилонитрилом, содержащие от 20 до 30 % акрилонитрила. Они отличаются повышенной температурой размягчения (105–115 °С), хорошими механическими свойствами и стойкостью к атмосферным воздействиям и агрессивным средам. Сополимеры стирола с акрилонитрилом и дивинилом обладают очень высокой удельной ударной вязкостью.

Ударопрочный полистирол получается следующим образом. В реактор стандартного типа, снабженный мешалкой и рубашкой, вводится умягченная вода, к которой добавляется полимерный эмульгатор, например раствор полиакрилата, размешиваемый с водой. Затем добавляются мономеры – стирол и нитрил акриловой кислоты, а также инициатор – порфор N. Полимеризация, проводимая при 80 °С, продолжается около 4 ч. Полимеризат переводится на фильтр, где происходит отсос маточника. Отфильтрованный и промытый порошок полимера сушится и затем замешивается с бутадиен-нитрильным каучуком. Полученная композиция гранулируется на шнек-машине.

Получение сополимеров стирола и акрилонитрила:



где  $n$  и  $m$  не равны, т. е. сополимер получается с различным количеством звеньев стирола и нитрилатакриловой кислоты. Сополимеризация проводится в аппарате, изготовленном из нержавеющей стали, снабженном мешалкой и рубашкой.

Совместной суспензионной полимеризацией стирола, метилметакрилата и нитрила акриловой кислоты в присутствии инициатора – перекиси бензоила и полимерного эмульгатора получается сополимер МСН. Полимеризацию проводят при 70–80 °С. Выпавший в виде бисера сополимер смешивается со стеарином (или стеаратами) и красителем в смесительном барабане, после чего гранулируется на шнек-машине.

Применяются также и сополимеры полистирола с метилметакрилатом. Из сополимеров стирола, содержащих наряду с акрилонитрилом дивинил, известен немецкий новодур, трубы из которого по механической прочности превосходят полихлорвиниловые, а по антикоррозионным свойствам – полиэтиленовые. Наиболее распространенными иностранными марками полистирола являются «тролитул» и «викрон», аналогичные по свойствам российскому полистиролу.

Полистирольный пенопласт (газонаполненный полистирол) нашел широкое применение в строительстве, холодильном машиностроении, на транспорте и в других отраслях народного хозяйства. Название «пенопласты» принято для материалов с закрытыми, несообщающимися порами. Вспененные материалы с сообщающимися порами называются поропластами.

Пенопласт может быть получен различными способами, но наибольшее распространение имеют следующие:

1. В полимер вводят легко разлагающиеся вещества, называемые порофорами. При нагревании порофоры разлагаются с выделением газов, вспенивающих материал.

2. Раствор полимера нагревают под давлением. При снятии давления происходит вспенивание массы вследствие быстрого перехода растворителя в парообразное состояние. Можно также вводить в вязкую жидкую массу газ под давлением или полимеризовать мономер в присутствии легколетучего растворителя.

3. Смешивают смоляную композицию с пенообразующим составом, например, с мыльным препаратом, и полученную пену отверждают.

В 2010 г. «Пеноплэкс» разработал технологию получения нового полистирола с добавлением наноструктурированного графита. Около 75 % вспенивающегося полистирола применяется в строительной отрасли для утепления зданий. Добавление в структуру вспенивающегося полистирола наноразмерного модифицированного графита позволяет улучшить его

теплоизолирующие свойства примерно на 20 %. Это особенно актуально в свете принятия Федерального закона № 261-ФЗ «Об энергосбережении и о повышении энергетической эффективности». Суммарный экономический эффект от использования в строительном комплексе наномодифицированного вспенивающегося полистирола может составить до 12 % по сравнению с использованием обычного пенопласта.

***Огнестойкий полистирол.*** В 2012 г. было запатентовано изобретение огнестойкого вспененного изделия из полистирола, которое может использоваться при строительстве и монтаже жилых домов. Вспененное изделие объемной плотностью 5–200 кг/м<sup>3</sup> получают из композиции, содержащей следующие компоненты: 25–60 масс. % вспененных или вспениваемых мелких шариков или частиц полистирола; 10–30 масс. % вспучивающегося вещества; 30–50 масс. % огнестойкого связующего вещества, представляющего собой неорганический материал, выбранный из перечня, включающего силикаты металлов, алюминаты металлов, алюмосиликаты металлов и цеолиты. Вспучивающееся вещество представляет собой одно вещество, выбранное из группы, включающей меламина, фосфин, фосфонат, вспененный графит, вспененные стеклянные мелкие шарики и наноглины. Полистирол сам по себе является горючим веществом, и высокая огнестойкость полистирольных пен достигается благодаря использованию специфических огнестойких добавок к полимеру или объединению частей полистирольной пены с другими конструкционными материалами. В продуктах такого типа и их комбинациях полистирольные пены являются безопасными и весьма эффективными конструкционными/изолирующими материалами.

***Новый способ вторичной переработки полистирола.*** Разработан непрерывный процесс, с помощью которого можно проводить вторичную переработку отходов полистирола, деполимеризуя его до мономера – стирола. Новый процесс может оказаться более выгодным с экономической точки зрения, чем обычная переплавка отходов и изготовление из них



изделий низкого качества – деполимеризация и возврат к мономеру, в итоге, позволяет получать материалы и изделия более высокого качества. Процесс основан на применении платинового или родиевого катализатора в комбинации с церием, закрепленного на подложке из оксида алюминия. Отходы полистирола непрерывно подаются в реактор, где они контактируют с горячим катализатором, и происходит разложение материала до стирола, который отводится из реактора в виде газа. Несмотря на то, что стирол мог бы быть загрязнен различными продуктами пиролиза, включая бензол, толуол, этилбензол и олигомеры стирола, содержание примесей было не столь высоко, и чистота продукта достигала 80 %. При этом лабораторный модельный реактор, загрузка катализатора в который составляет 1 г, в день может обработать около килограмма полистирольных отходов, такой реактор может быть увеличен до того, чтобы вести переработку полистирола в промышленных масштабах. Но несмотря на высокий выход стирола, этот выход обеспечивается высоким расходом водорода (который питает реактор в качестве топлива) и применением катализаторов на основе благородных металлов. Это, несомненно, увеличивает стоимость процесса, однако, экономическая эффективность того или иного процесса определяется целым рядом факторов, и эффективный процесс деполимеризации полистирола (который, нельзя реализовать для ряда полимеров, таких как полиэтилен) вполне может быть внедрен и использован для вторичной переработки полимерных материалов.

#### **4.4. Поливинилхлорид. Свойства. Получение**

Поливинилхлорид (ПВХ) бесцветная, прозрачная пластмасса, термопластичный полимер винилхлорида. Отличается химической стойкостью к щелочам, минеральным маслам, многим кислотам и растворителям. Не горит на воздухе, но обладает малой морозостойкостью ( $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Термостойкость – до  $+65\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

На основе ПВХ выпускается широкий спектр различных материалов и изделий – волокна, пленки, листы, кабельная изоляция, трубопроводы и арматура, тепло-, звуко- и электроизоляционные материалы, смолы для лаков и эмалей, стеновая плитка «под кафель», линолеум, искусственная кожа, упаковочный материал, в том числе и для пищевых продуктов, пластизоли для защиты от коррозии и герметизации сварных швов.

Более чем сорокалетняя история успеха поливинилхлоридного (ПВХ) материала в области термопластичных пластмасс уникальна: благодаря своим превосходным свойствам и универсальным возможностям он находит бесчисленное множество применений во многих областях повседневной жизни.

ПВХ – материал со многими положительными качествами: долголетие, устойчивость к погодным условиям и деформации, влагостойкость характерны для него так же, как и широкий спектр способов обработки, хорошая химическая стойкость. Под влиянием различных добавок удается добиться особенной ударопрочности и пригодности к применению снаружи. Комбинация этих свойств делает ПВХ универсальным материалом, который применяется во многих вещах повседневного пользования.

***Производство ПВХ.*** Получение поливинилхлорида – это сложный технологический процесс, который сопровождается химическими реакциями. Простейший алгоритм производства можно описать несколькими последовательными операциями:

1. Электролизом водного раствора NaCl получают хлор.
2. Из газа или нефти получают этилен.
3. Хлорированием этилена получают 1,2-дихлорэтан.
4. Пиролизом дихлорэтана получают винилхлорид – это основной элемент для получения ПВХ;
5. Путем полимеризации винилхлорида производят ПВХ.

ПВХ аморфный материал, свойства которого сильно зависят от метода получения. Существуют три способа полимеризации винилхлорида: суспензионная; эмульсионная и суспензионная (полимеризация в массе).

Суспензионная полимеризация происходит в специальном реакторе. Суспензионная полимеризация винилхлорида (олимеризация в массе) протекает в несколько стадий. Первая – это растворение инициатора и добавок в мономере, вакуумирование водной фазы. Вторая – винилхлорид смешивается с водой и загружается в реактор, затем добавляется защитный коллоид. Третья – полимеризация винилхлорида до получения тонкой взвеси частиц. В реакторе происходит нагрев смеси до 45–600 °С, данная температура постоянно поддерживается в течение процесса полимеризации, которая происходит в каплях винилхлорида. Четвертая – удаление незаполимеризовавшегося мономера из реакционной массы, пятая – усреднение суспензии, шестая – выделение полимера. По завершении процесса получают пористые гранулы размером 100–300 мкм – это и есть ПВХ. Далее следуют фильтрация, промывка, отжим, сушка, просев, измельчение крупной фракции, фасовка. Суспензионный ПВХ или ПВХС имеет сравнительно узкое молекулярно-массовое распределение, малую степень разветвленности, более высокую степень чистоты, низкое водопоглощение, лучшую термостойкость и светостойкость. Материал на основе суспензионного ПВХ имеет хорошие диэлектрические характеристики (но хуже, чем у полиэтилена, полипропилена, полистирола).

При получении ПВХ эмульсионной полимеризацией, в качестве водорастворимых инициаторов используют персульфаты, а в качестве эмульгаторов – сульфонаты жирных кислот. Процесс полимеризации протекает при температуре 45–60 °С и постоянном равномерном перемешивании. В результате происходит образование латекса с мелкими частицами ПВХ (0,5 мкм). Частицы ПВХ оседают на дне реактора, откуда они отводятся в распылительную камеру для просушки и просеивания. Эмульсионный ПВХ или ПВХЕ характеризуется широким молекулярно-

массовым распределением, высоким содержанием примесей, высоким водопоглощением, худшими диэлектрическими характеристиками, более низкой термостойкостью и светостойкостью по сравнению с ПВХ, полученным другими способами.

Поливинилхлорид или ПВХ – современный синтетический полимер, относящийся к числу так называемых базовых полимеров. В качестве сырья для ПВХ используют хлор – 57 % и нефть – 43 %. Таким образом ПВХ меньше, чем другие базовые полимеры зависит от нефтяного сырья. Это играет очень важную роль в его ценообразовании.

Сегодня ПВХ занимает второе место после полиэтилена по потреблению среди синтетических полимеров. ПВХ является хорошим примером универсальности полимеров. Из ПВХ производят буквально все – от медицинских емкостей для крови до детских игрушек, изоляционных материалов и оконных профилей.

Большое содержание хлора делает ПВХ самозатухающим. Разложение полимера сопровождается изменением его цвета от «слоновой кости» до вишнево-коричневого. Для предотвращения этого явления в ПВХ вводят комплекс стабилизаторов, из которых наиболее известны соединения свинца (оксиды, фосфиды, карбонаты), соли жирных кислот, меламин, производные мочевины. Из многочисленных пластификаторов поливинилхлорида наибольшее распространение получили сложные эфиры фталевой и фосфорной кислот (дибутилфталат, диоктилфталат и др.), а также эфиры адипиновой, себациновой и других жирных кислот.

При введении пластификатора повышается и морозостойкость полимера.

К пластификаторам предъявляются следующие требования:

- чистота;
- бесцветность;
- отсутствие запаха;

- отсутствие раздражающего действия на кожу и слизистые оболочки;
- высокая температура кипения (выше 200 °С).

Пластификаторы, повышающие морозостойкость полимера, должны обладать низкой температурой замерзания.

В зависимости от степени пластификации ПВХ производится в виде винипласта и пластиката.

**Винипласт.** Это жесткий, практически не пластифицированный ПВХ, содержащий стабилизаторы и смазывающие добавки. При правильном подборе комплексов стабилизаторов температура деструкции поднимается до 180–220 °С, что допускает его переработку из расплава. Винипласт обладает высокими физическими свойствами, что делает его конструкционным материалом, широко применяемым в машиностроении и строительстве (трубы, погонаж, фитинги, стеклопакеты и др.). Винипласт имеет хорошую светостойкость, сваривается и склеивается. Нетоксичность ПВХ до 80 °С позволяет применять его в пищевой промышленности и медицине.

**Пластикат.** Представляет собой ПВХ, содержащий до 50 % пластификатора (фталаты, себацинаты, трикрезилфосфат и др.), что существенно облегчает его переработку в изделия и расширяет диапазон практического использования (пленки, шланги, искусственная кожа, линолеум, клеенки и др.).

Максимальная температура длительной эксплуатации ПВХ: 60 °С. Пластифицированный ПВХ (ППВХ) выдерживает охлаждение до –60 °С, непластифицированный ПВХ (НПВХ) – до –15 °С. Температура стеклования: 70–105 °С. Имеет широкий разброс механических характеристик. ППВХ – эластичный материал. НПВХ имеет высокую прочность и жесткость.

НПВХ имеет высокую химическую стойкость, стоек к действию бензина, масел, разбавленных кислот и щелочей. Растворяется при нагревании в дихлорэтане, хлорбензоле, тетрагидрофуране. ППВХ отличается меньшей химической стойкостью.

**Экологические показатели.** ПВХ слаботоксичное вещество. Продукты разложения вызывают раздражение верхних дыхательных путей и слизистых оболочек глаза. ПДК в воздухе производственных помещений 6 мг/м<sup>3</sup>. Осевшая пыль пожароопасна. При нагревании выше 150 °С начинается деструкция полимера с выделением хлористого водорода и окиси углерода, вредно действующих на окружающую среду.

При деструкции ПВХ выделяется опасный яд, способный разрушать нервную систему и вызывать раковые заболевания. Выделение винилхлорида в окружающую среду усиливается при его нагреве. Температурный предел эксплуатации полимера установлен до 60 °С. Резкое понижение прочности поливинилхлорида при повышении температуры, а также присущая ему хладотекучесть под влиянием длительного действия нагрузки ограничивают его применение, несмотря на высокие показатели механической прочности при нормальной температуре. Сам по себе (в чистом виде) ПВХ безвреден, вредными могут быть только продукты его разложения (хлор, диоксины, фталаты и т.д.). В чистом виде ПВХ не используется, так как он полупрозрачен, хрупок и гигроскопичен. Чтобы ПВХ стал цветным, ударопрочным, влагонепроницаемым используют различные добавки:

- смягчители,
- наполнители,
- пластификаторы,
- полимерные вспомогательные материалы,
- пигменты,
- термостабилизаторы.

Для придания ПВХ эластичности в него зачастую добавляют пластификаторы – фталаты или эфиры фталатов, попадание которых в организм может вызывать поражения печени и почек, снижение защитных свойств организма, бесплодие, рак. ПВХ может содержать и другие опасные вещества: кадмий, хром, свинец, формальдегид.

При изготовлении изделий из ПВХ, его нагревают до температуры плавления, которая близка к температуре, когда происходит интенсивное выделение хлористого водорода. Чтобы произвести переработку ПВХ применяют термостабилизаторы, которые в смеси с ПВХ позволяют снизить интенсивность выделения хлористого водорода. Однако при повышении температуры выше 220 °С даже применение термостабилизаторов не спасает ПВХ от разложения. Тогда скапливаются кислотный дым и вредные хлорорганические соединения, такие как диоксин. Также выделяются тяжелые металлы, содержащиеся в стабилизаторах (особенно опасно выделение кадмия).

#### **4.4.1. Применение и новейшие технологии переработки поливинилхлорида**

Не существует безопасных технологий переработки ПВХ. При получении и утилизации изделий из ПВХ в окружающую среду выделяется большое количество диоксинов. Они практически не поддаются повторному использованию и идут в печи мусоросжигательных заводов (МСЗ) или на свалки. Диоксины, неустанно производящиеся на МСЗ, распространяются на сотни и тысячи километров. Диоксин – побочный продукт ПВХ, проникает в пищевую цепочку и через воздух и растения попадает в организм животных. Через выбросы в реки попадает в организм рыб и морских млекопитающих. Диоксин является не только канцерогеном, но и оказывает сильное влияние на гормональную и иммунную системы. Этот продукт практически не разлагается в природе, т. е. увеличивается «мусорная» нагрузка на окружающую среду.

#### ***Сферы применения ПВХ***

*ПВХ в медицине.* ПВХ используется в медицине уже более 50 лет. При этом его потребление в этой сфере постоянно растет. Толчком к широкому применению ПВХ в этой области стала насущная потребность заменить резину и стекло предварительно стерилизованными предметами которых

одноразового (и не только) использования. Со временем ПВХ стал наиболее популярным полимером в медицине благодаря химической стабильности и инертности. Продукция из него крайне разнообразна и легко производима. Медицинские продукты из ПВХ могут быть использованы внутри человеческого тела, легко стерилизуются, не трескаются и не протекают. При всем предубеждении против полимеров вообще и ПВХ в частности, этому материалу удалось пройти бесчисленное количество тестов, результатом которых стало принятие ПВХ большинством здравоохранительных организаций мира. Вот далеко не полный перечень медицинской продукции, производимой из ПВХ: контейнеры для крови и внутренних органов, катетеры, трубки для кормления, приборы для измерения давления, хирургические перчатки и маски, хирургические шины, блистер-упаковка для таблеток и пилюль.

Основные преимущества ПВХ позволили этому материалу стать наиболее применимым в медицине. Принятие ПВХ к использованию в медицине странами Евросоюза является свидетельством его полной безопасности. Материал, используемый в медицине, должен обладать следующим важным свойством: при контакте с разнообразными жидкостями его композиция должна оставаться неизменной, именно таким материалом является ПВХ. Когда полимерный материал контактирует с тканью или кровью пациента, крайне важен показатель химической совместимости. ПВХ характеризуется высокой биосовместимостью, которая постоянно растет благодаря новым разработкам в технологии его производства. Благодаря своим физическим характеристикам продукты из ПВХ могут обладать высокой прозрачностью, им может быть придана любая цветовая окраска. Продукция из ПВХ также отличается высокой гибкостью и прочностью даже при изменяющихся внешних условиях (например, температуре). ПВХ легко совместим с практически всеми фармацевтическими продуктами. Он также устойчив к воде и химическим реакциям. Из ПВХ легко производить упаковку любой формы, будь то трубы, гибкая или жесткая упаковка. ПВХ –



один из самых дешевых материалов. Это также играет важную роль при выборе материала для применения в производстве медицинской продукции.

*ПВХ в транспорте.* ПВХ широко используется в качестве материала для производства автотранспорта. В этой области он является вторым по популярности полимером (после полипропилена).

В автомобилестроении ПВХ используется для производства покрытий, уплотняющих материалов, кабельной изоляции, отделки салона, приборных и дверных панелей, подлокотников и т.д.

Благодаря использованию ПВХ современные автомобили более долговечны. Средний срок жизни современного автомобиля – 17 лет. Еще в 1970 гг. эта цифра не превышала 11 лет. Увеличение срока эксплуатации автомобиля означает реальную экономию природных ресурсов (если машины служат дольше, значит производить их можно меньше).

Использование в автомобилестроении полимеров вообще и ПВХ в частности ведет к снижению затрат топлива. Так как полимеры, не уступая традиционным материалам (металлу, стеклу) по прочностным свойствам, весят меньше, то без ущерба для качества автомобиля снижается его вес, а, следовательно, и количество топлива, необходимое для работы двигателя.

ПВХ применяется в производстве подушек безопасности, защитных панелей и прочего, предохраняющих пассажиров от травм при авариях. Кроме того, устойчивость ПВХ к действию огня также повышает безопасность автомобиля.

Эффективно использование ПВХ в дизайнерских целях. Как уже указывалось выше, одним из свойств этого полимера является возможность производства из него продукции любой формы. Это дает возможность дизайнерам улучшать интерьер салона автомобиля. Материалам из ПВХ может быть придана привлекательность, недавние разработки позволили создавать материалы, на ощупь напоминающие натуральную кожу. Использование ПВХ для отделки салона снижает шум во время движения.

Использование ПВХ приводит к значительной экономии средств – ПВХ дешевле традиционных материалов, не уступая им в качестве.

*ПВХ в строительстве.* Из всех полимеров именно ПВХ имеет наиболее широкое применение в строительстве. В Европе в этой отрасли используется более 50 % всего производимого ПВХ, в США – более 60 %. И основным преимуществом ПВХ является все та же способность производства разнообразных видов продукции с различными свойствами.

Главные качества ПВХ в строительстве: износостойчивость, механическая прочность, жесткость, небольшая масса, устойчивость к коррозии, химическому, погодному и температурному воздействию. ПВХ – отличный огнеупорный материал. Он с трудом поддается возгоранию. И прекращает гореть и тлеть сразу же после того, как исчезает источник высокой температуры. Основная причина – высокое содержание хлора. Это способствует повышению пожарной безопасности построенных объектов. ПВХ не проводит электричество и, таким образом, идеален в качестве изоляционного материала. Основной чертой строительных материалов из ПВХ является их долговечность. 85 % всех строительных материалов из ПВХ используются для долгосрочных сооружений. Более 75 % труб, произведенных из ПВХ, имеют срок службы более 40 лет (потенциал новых разработок в этой области увеличивает этот срок до 100 лет!). Аналогичные показатели у более чем 60 % сделанных из ПВХ оконных профилей и кабельной изоляции.

Кроме того, ПВХ существенно дешевле конкурирующих материалов. Стройматериалы из ПВХ легче, чем стройматериалы из бетона, железа и стали. Это вновь приводит к выводу об экономической выгоде – на обработку продукции из ПВХ затрачивается меньше энергии, меньше транспортных услуг (следовательно, и топлива). Долговечность материала также позволяет экономить – трубы, окна и т.д. приходится менять реже. Теплоизоляционные свойства ПВХ позволяют затрачивать меньше энергии на отопление помещений.

*ПВХ в игрушках.* Широко используется ПВХ и в производстве детских игрушек. Перечень (далеко неполный) игрушек, производимых из ПВХ: куклы, утята для ванной, надувные пляжные игрушки, «лягушатники», мячи и т. д. В целом можно сказать, что в производстве почти всех «мягких» игрушек используется ПВХ.

*ПВХ в потребительских товарах.* Из ПВХ производятся многие потребительские товары. Например, мебель (для нее используется жесткий ПВХ), напольные покрытия (гибкий ПВХ), обувь, кредитные и телефонные карточки, спортивное оборудование и оснащение (мячи, экипировка), одежда, сумки, рюкзаки и т. д.

*ПВХ в упаковке.* Приведенные выше многочисленные и разнообразные свойства ПВХ делают его очень привлекательным материалом для производства упаковки. В Европе каждый год не менее 250 тыс. тонн ПВХ используются для производства упаковочных материалов. Основные сферы применения: жесткая пленка (51 %), бутылки (35 %), гибкая пленка (11 %) и бутылочные крышки (3 %). В качестве примеров использования ПВХ в упаковке можно привести туалетные принадлежности, тюбики для зубной пасты, мобильные телефоны и аксессуары для них.

Причина, по которой ПВХ в два раза дешевле полиэтилена, очень проста. Сколько возьмете этилена, столько и получите ПЭ. А ПВХ из этилена получается в два раза больше, поскольку в молекуле есть еще хлор. Хлор же – фактически побочный продукт при производстве каустической соды, которая очень нужна в металлургии, в пищевой промышленности и во многих других отраслях. Поэтому поливинилхлорид всегда будет дешевле, чем полиэтилен и полипропилен.

Почему иногда так противно пахнет пластик и почему все так ругают китайские игрушки? Дело в том, что качество ПВХ, как уже говорилось, зависит в основном от чистоты мономера и, конечно, от самой полимеризации – какие при этом добавляют инициаторы, ингибиторы и прочие добавки. Но мономер несравнимо важнее. Если в нем есть примеси,

то это затрудняет полимеризацию, и полимер получается с недостаточно длинными цепочками. Кроме того, в нем остаются вкрапления исходного, не вступившего в реакцию винилхлорида. Чтобы он не выделялся из массы, в полимер добавляют дополнительное количество пластификаторов и стабилизаторов, имеющих запах. Пять-шесть лет тому назад Китай сделал рывок и обогнал по производству ПВХ даже мирового лидера – США. В США разработали технологию получения этилена из сланцевого газа, из которого получают более дешевые углеводороды. Соответственно и ПВХ из такого этилена по цене может конкурировать с китайским. В США используют современные технологии, сбалансированные по хлору, и качество ПВХ хорошее – поэтому, конечно, лучше было бы импортировать его больше. Казалось бы, почему самим не делать весь ПВХ, вместо того чтобы скупать его в Китае? Для этого нужно больше винилхлорида. И заводы хотели бы его делать, поскольку хлора у них достаточно. Проблема в том, что нет этилена. Нефти на нефтепереработках уже не настолько много, чтобы получать из нее газы – этилен и пропилен. Есть природный газ, который содержит в основном метан. Но у нас есть месторождение, в котором до 4,5 % этана (в Восточной Сибири). В Америке и Канаде считают, что если этана в природном газе до 2,5 %, то уже выгодно делать из него этилен и дальнейшие продукты. Сегодня в США и Канаде до 40 % полиэтилена и поливинилхлорида производят из этана, выделяемого из природного газа.

Впервые получен самовосстанавливающийся ПВХ. Создание самовосстанавливающихся термопластичных материалов теперь стало реально благодаря недавней работе китайских исследователей.

Но до недавнего времени ни у кого не получалось сделать ПВХ, который мог бы самостоятельно заживлять повреждения. Полимеры, содержащие заживляющие микроинкапсулированные агенты, были главной идеей создания самовосстанавливающихся материалов в последнее десятилетие. Китайские исследователи впервые получили композит на основе ПВХ, который автоматически самостоятельно заживляет

механическое повреждение. Вместо использования одной реакции исследователи применили высокоэффективный химический процесс под названием «*click chemistry*», который генерирует продукт путем присоединения небольших частей друг к другу. И это происходит быстро, при определенной температуре окружающей среды и в атмосферных условиях. Для самовосстановления композита на основе ПВХ использовались агенты на основе тиолов. Два различных компонента лечебного агента были инкапсулированы отдельно, перед добавлением в порошкообразный ПВХ и формованием прессованных тестируемых образцов. Эти композиты затем подвергались испытанию на разрушение при комнатной температуре. С применением давления (0,2 МПа) обе стороны трещины были объединены, заживляющий агент посредством химической реакции соединил трещину. Эти результаты показывают, что можно восстановить механическую прочность поврежденного ПВХ композита практически до первоначального уровня, автономно, быстро, при комнатной температуре и воздуха. Это может открыть широкие перспективы для создания самовосстанавливающихся термопластов.

***Новый способ сдерживания потенциально вредных пластификаторов.*** Ученые опубликовали первый отчет о новом способе сдерживания потенциально вредных пластификаторов. Дело в том, что пластификаторы, содержащиеся в пластмассе и действующие как смягчители, в конечном итоге выделяются на поверхность изделий. И открытие ученых может привести к производству нового поколения поливинилхлорида, более безопасного, чем тот, что применяется сегодня для изготовления упаковочных материалов, медицинских трубок, игрушек и другой продукции. Специалисты отмечают, что производители добавляют большой объем пластификаторов к поливинилхлориду, чтобы сделать его гибким и долговечным. В некоторых видах продукции пластификаторы составляют до трети удельного веса. Наиболее часто употребляемые пластификаторы – это фталаты. К сожалению, они выделяются на

поверхности изделий и попадают в окружающую среду. В итоге и поливинилхлорид теряет свои механические свойства, сокращается срок его службы.

Но самое неприятное – это то, что люди, которые пользуются такими изделиями, серьезно рискуют собственным здоровьем. В 2009 г. американская комиссия по безопасности потребительских продуктов запретила применение нескольких пластификаторов группы фталатов для изготовления игрушек и товаров по уходу за детьми. Ученые описали разработку метода так называемого связывания или химического закрепления фталатов во внутренней структуре поливинилхлорида так, чтобы они уже никогда не меняли место дислокации. Лабораторные испытания показали, что метод полностью блокирует перемещение пластификатора на поверхность пластмассы.

Данный подход способен открыть новые методы изготовления гибкого поливинилхлорида с постоянно эффективным и недвижимым пластификатором.

## **4.5. Фотохромные материалы на основе полимерных матриц**

### **4.5.1. Фотохромный эффект**

В современном мире одним из наиболее актуальных направлений науки является фотохимия органических соединений, она способствует развитию разных видов прикладных исследований. В частности, фотохромизм органических соединений можно использовать не только для получения и изучения полимерных слоев с фотохромным эффектом, но и для производства светочувствительных систем, которые могут применяться в частотных преобразователях света, фотопереключателех, реверсивных модулях света, оперативной и архивной побитовой и голографической оптической памяти. Фотохромизм – явление обратимого изменения строения молекул или их электронного состояния под действием света определенной длины волны, сопровождающееся изменением окраски, т. е. спектров поглощения в видимой области. Способность вещества обратимо (т. е. с

последующим возвращением в исходное состояние) переходить под действием оптического излучения из одного состояния в какое-либо другое состояние, в котором у вещества появляется или резко меняется спектр поглощения видимого излучения. Многие вещества совершают указанные переходы под действием, например, рентгеновского или СВЧ-излучения. Тем не менее, фотохромными они являются, только если такие переходы они испытывают и под действием оптического излучения (ультрафиолетового, видимого или инфракрасного).

Соответственно в основе обратимых фотохимических превращений веществ лежит либо физический, либо химический фотохромизм. Физический фотохромизм обусловлен переходом атомов и молекул при поглощении света на конечное время (время жизни) в электронно-возбужденные состояния, которые характеризуются новыми спектрами поглощения. Химический фотохромизм связан с глубокими внутримолекулярными перестройками вещества под действием света, приводящими к временному образованию новых термодинамически нестабильных химических соединений.

Фотохромный эффект в общем виде можно представить как переход под действием кванта света  $h\nu_1$  из состояния  $A$  с поглощением при длине волны  $\lambda_1$  в состояние  $B$  с поглощением при  $\lambda_2$ . В исходное состояние вещество возвращается либо за счет тепловой энергии  $RT$ , либо под действием света  $h\nu_2$ . Следует отметить, что состояние  $B$  может представлять собой одно или несколько термодинамически нестабильных или метастабильных соединений. При переходе из состояния  $A$  в  $B$  происходит изменение электронной структуры хромофора и, как следствие, спектра поглощения вещества, его электрических, оптических, термодинамических и других характеристик. Наиболее интересным является появление или изменение окраски непосредственно под действием фотоактивного света. Фотохромный эффект заключается в изменении окраски вещества под действием видимого или ультрафиолетового излучения. В отличие от

обычного выцветания красок, этот эффект обратим. Первоначальная окраска или отсутствие таковой восстанавливается через некоторое время в темноте под действием излучения другой частоты или при нагревании. Но наведенную окраску можно и сохранить сколь угодно долго, если охладить фотохромное вещество или обработать его некоторыми газами. Фотохромизм также восстанавливается при соответствующей вторичной обработке.

Скорость окрашивания и интенсивность окраски зависят не только от структуры молекул самого фотохромного соединения, но и от среды, в которую оно может быть введено (стекло, керамика, жидкость, пластмасса, ткань, полимер и др.). Рассмотрим более подробно полимерные материалы.

Многие фотохромные вещества при облучении интенсивным светом могут темнеть, причем их «быстродействие» достигается за несколько микросекунд. Это позволяет использовать фотохромные тела как светозатворы для защиты глаз или светочувствительных приборов от неожиданной вспышки мощного излучения. Есть возможность использовать их как регуляторы светопропускания в зависимости от интенсивности света.

Явление фотохромизма широко используется в оптике, оптоэлектронике и голографии. В частности, явление фотохромизма применяется в устройствах регистрации, обработки и хранения оптической информации, устройствах модуляции оптического излучения (лазерный затвор). Большое практическое значение среди фоточувствительных материалов (изменяющих свои структурные или физико-химические свойства под воздействием электромагнитного излучения) имеют полимерные фотохромные материалы. Вместе с другими функциональными материалами фотохромные полимеры и полимерные композиционные материалы входят в подкласс очень перспективных так называемых «умных» материалов. «Умный» материал представляет собой некоторую организованную систему, устроенную подобно живому организму, способному «думать», принимать решение и выполнять определенную функцию.



Исследования фотохромных превращений полимеров являются наиболее важными для создания новых органических фоточувствительных материалов следующего типа: фотохромных стекол для солнцезащитных очков и корректирующих линз для диоптрийных очков; дешевых дозиметров солнечного УФ-излучения для контроля воздействия этого излучения на человека; тонкопленочных преобразователей лазерного излучения; миниатюрных фотоуправляемых элементов интегральной оптики; цветных копировальных материалов нового поколения для дешевых копировальных аппаратов.

В зависимости от области использования фотохромные материалы изготавливаются в виде жидких растворов, полимерных пленок, тонких аморфных и поликристаллических слоев на гибкой или жесткой подложке, полимолекулярных слоев, силикатных и полимерных стекол, монокристаллов.

Применение фотохромных материалов основано на их светочувствительности:

- на появлении или изменении окраски непосредственно под действием излучения;
- на обратимости происходящих в них фотофизических и фотохимических процессов;
- на различии термических, химических и физических свойств исходной и фотоиндуцированной форм фотохромных веществ.

Оптическим материалам присуще многообразие оптических свойств. Вместе с тем существуют три признака, отличающие оптический материал от любого технического материала. К ним относятся:

- высокая прозрачность;
- высокая однородность;
- большой диапазон значений показателя преломления света и строгая их воспроизводимость для каждой марки материала, вне зависимости от места и времени его изготовления.

Общим для всех оптических материалов является то, что все они изготавливаются из сырья, максимально очищенного от примесей. Для максимального пропускания световых лучей содержание примесей в сырье не должно превышать  $10^{-2}$  масс. %.

**Оптические характеристики полимеров.** Полимеры как оптические материалы применяются, главным образом, в видимой области спектра. Наиболее важными оптическими свойствами полимеров являются поглощение, отражение, рассеивание и преломление света. Поглощение света осуществляется на молекулярном уровне: энергия электромагнитного излучения поглощается группами атомов. При поглощении света видимого диапазона проявляется цвет материала; большинство полимеров, не проявляя удельного поглощения видимого света, являются бесцветными. Отраженный от поверхности свет возвращается в окружающую среду. Величина отраженного света зависит от значений показателя преломления воздуха и полимера. Показатель преломления большинства пластмасс очень близок к показателю преломления стекла. Рассеяние света вызывается оптической неоднородностью, которая приводит к отражению света во всех направлениях.

Преломление представляет собой изменение направления распространения света, обусловленное различием значений показателей преломления полимера и воздуха.

Прозрачность, непрозрачность и глянец полимера, будучи косвенно связанные с химической структурой или молекулярной массой, определяются в основном морфологией полимера.

Внешние оптические свойства могут быть двух типов: оптическими и поверхностными. Первые определяют степень прозрачности поверхности, вторые – степень ее зеркального и затухающего отражений. Оптические свойства полимеров, как и других веществ, характеризуют их взаимодействие со светом, которым называют электромагнитное излучение оптического диапазона, включающего УФ, видимую и ИК области спектра.

Вместе с тем оптические свойства оптических материалов можно разделить на две группы: фотометрические и рефрактометрические.

К рефрактометрическим свойствам относятся те свойства материала, которые можно изучать, не принимая во внимание величину световых потоков. Это показатель преломления, дисперсия, оптическая однородность, оптическая анизотропия.

**Фотостарение полимеров.** Фотостарение – это старение полимерного материала под действием света. В природных условиях на полимерные материалы в наибольшей степени воздействует УФ-составляющая солнечного излучения с длиной волны 300–400 нм. Свет с меньшей длиной волны практически не доходит до поверхности Земли вследствие поглощения озоновым слоем, а видимый свет относительно слабо поглощается полимерами и обладает меньшей фотохимической активностью. В ряде случаев, и прежде всего для окрашенных материалов, старение протекает и под действием видимого света ( $\lambda = 400\div 700$  нм). Для некоторых областей применения важным оказывается и старение материалов под действием коротковолнового излучения ( $\lambda = 200\div 300$  нм), а также вакуумного УФ-излучения ( $\lambda < 200$  нм).

Световое старение полимерных материалов, как правило, представляет собой сложный химический процесс и включает в себя первичные и вторичные реакции. Первичные реакции происходят непосредственно после поглощения кванта света с участием электронно-возбужденного или колебательно-возбужденного состояния. К первичным фотохимическим реакциям относят реакции гомолитического или гетеролитического разрыва связи, замещения, присоединения, изомеризации и перегруппировки, а также окислительно-восстановительные реакции. Вторичные реакции протекают с участием ионов, радикалов или реакционноспособных молекул (групп), которые образуются в результате первичной фотохимической реакции.

Фотостарение в природных условиях практически всех полимеров рассматривают как фотоокислительное старение, так как кислород воздуха

принимает активное участие во вторичных свободнорадикальных реакциях, а также в значительной мере и в первичных фотопроцессах. Это приводит к резкому увеличению скоростей фотопревращения полимера на воздухе по сравнению с фотопревращением в вакууме или в инертной атмосфере и к осуществлению ряда новых реакций, приводящих к значительному изменению свойств полимера.

Существует несколько видов фотохромных систем в зависимости от причин обратимости реакции. Фотообратимой называется такая фотохромная система, где окрашенная форма *B* переходит обратно в бесцветную форму *A* в ходе оптического отбеливания под действием света в своей длинноволновой полосе поглощения. Фотохромную систему, которая переходит в исходную форму *A* при нагревании или при комнатной температуре называют термообратимой. Довольно часто можно встретить фотохромные системы, которые являются одновременно и фото-, и термообратимой, их принято называть термотропными. Инверсионной (обратной) называют фотохромную систему в том случае, если исходная форма *A* является термодинамически стабильной и поглощает свет в наиболее длинноволновой области спектра, однако при нагревании или облучении обратимо переходит в форму *B*, которая поглощает в наиболее коротковолновой области.

Также встречается явление мультифотохромии, когда в ходе фотоиндуцированных реакций формы обратимо превращаются друг в друга. Если же поглощение квантов света веществами *A* и *B* происходит только в УФ-области спектра, то данный вид фотохромии называют фототропией. Следует отметить, что многие фотохромные системы подвержены разрушению, это происходит из-за наличия в них побочных реакций. В основе обратимых фотопревращений веществ, сопровождающихся изменением спектров поглощения в видимой области, лежат физический и химический фотохромизм. Физический фотохромизм обусловлен переходом атомов и молекул при поглощении на конечное время (время жизни) в электронно-возбужденное состояние, характеризующееся новыми спектрами

поглощения. Химический фотохромизм связан с глубокими внутримолекулярными перестройками вещества под действием света, приводящими к временному образованию новых термодинамически нестабильных химических соединений.

**Фотохромные вещества. Нафтопираны.** Существует широкий спектр различных классов фотохромных веществ, однако в последние годы большой интерес вызывают фотохромные хромены – бензо и нафтопираны, так как, помимо использования в оптических линзах и прозрачных полимерных пленках, они являются перспективным материалом для записи и хранения информации. Бэйкер в серии статей (1971 г.) сообщил о фотохромизме бензопиранов и нафтопиранов. Они с хорошим оптическим откликом и обладают высокой стабильностью, что делает их привлекательными для практического применения, а также для использования в качестве модельных соединений для фундаментальных исследований.

#### **4.5.2. Полиметилметакрилат (ПММА)**

Главными среди оптических полимеров являются полиметилметакрилат (ПММА) и сополимеры метилметакрилата (ММА). Полиметилметакрилат – аморфный термопластичный полимер линейной структуры. По своим свойствам превосходит большинство других полимеров исключительной прозрачностью, отличаясь светопропусканием в широком диапазоне, включающем УФ, видимую и часть ближней ИК-области спектра. Обычный ПММА поглощает излучение в области длин волн менее 300 нм. По способности пропускать УФ-лучи ПММА превосходит обычное силикатное стекло. В интервале длин волн  $\lambda = 360 \div 2000$  нм светопропускание ПММА может быть практически идеальным – 93 %, как и у силикатного стекла. ПММА отличается наибольшей стойкостью к УФ-излучению, а также атмосферостойкостью среди всех прозрачных полимеров. ПММА способен поглощать механические и звуковые

колебания, пропускает большой процент радарного излучения, что определяет его применение при производстве радарной аппаратуры. Хороший комплекс физико-механических свойств ПММА сохраняется в диапазоне температур от  $-50$  до  $+80$  °С, при более высокой температуре начинает деформироваться. При  $300$  °С и выше ПММА деполимеризуется с выделением ММА. Физико-механические свойства ПММА зависят как от молекулярной массы, так и от количества введенного пластификатора. По ударной вязкости ПММА значительно превосходит силикатное стекло, оптический полистирол. ПММА обладает достаточно хорошей устойчивостью по отношению к слабым кислотам, спиртам, воде, щелочи, водным растворам неорганических солей, маслам и жирам, в том числе, к автомобильному топливу. Растворителями ПММА являются хлорированные углеводороды (дихлорэтан, хлороформ), альдегиды, кетоны и сложные эфиры. Идентификацию ПММА можно осуществить по характерным особенностям их горения. ПММА обладает недостаточной поверхностной твердостью и малой текучестью в размягченном состоянии. Указанные недостатки могут быть устранены сополимеризацией ММА с другими мономерами: стиролом и акрилонитрилом.

Наиболее распространенными оптическими изделиями из ПММА являются линзы, светофильтры, очки. ПММА также находит широкое применение в авиастроении (как материал для остекления кабин самолетов, вертолетов, планеров, изготовления стекол для иллюминаторов, ветровиков, куполов и т. д.), в транспортном машиностроении (стекла для фар, ветровые и противосолнечные стекла и т. д.), в электро- и радиотехнике (различные элементы электро- и радиоаппаратуры), в осветительной технике (изготовление абажуров, арматуры для ламп дневного света), в строительстве и многих других областях. Развивается применение ПММА в производстве оптических полимерных волокон и оптических дисков для лазерных видеопроигрывателей, а также материалов лазерной оптики. В промышленном масштабе ПММА и сополимеры ММА выпускаются в виде

листовых материалов, гранул, бисера. Как уже было сказано ранее, оптические материалы должны соответствовать ряду требований. Способность материала пропускать в достаточной мере большую часть вошедшего потока света в рабочей толщине (прозрачность) является одним из важных требований. Критерием прозрачности является коэффициент пропускания  $\tau$ , который можно определить как отношение прошедшего через слой светового потока  $J$  к световому потоку, падающему на слой  $J_0$ :  $\tau=J/J_0$ . Спектральным коэффициентом пропускания принято называть функцию, которая выражает зависимость между коэффициентом пропускания монохроматического излучения и длиной волны этого излучения:  $\tau = f(\lambda)$ . Необходимо понимать разницу между прозрачностью, которая определяется интенсивностью прошедшего без рассеяния через слой вещества света, и светопропусканием вещества. Прозрачность показывает насколько хорошо виден предмет через слой вещества, тем самым она является основной характеристикой, которая определяет пригодность материала для оптических целей. Следует принять во внимание, что вещество может обладать небольшой прозрачностью, но в то же время значительным светопропусканием. В видимой области спектра на светопропускание полимеров влияют их светорассеивающие свойства. Чем больше света рассеивается в образце, тем меньше света, прошедшего прямо, следовательно, меньше прозрачность образца. Прозрачное же вещество пропускает, не рассеивая и не поглощая все или почти все видимые глазом лучи. По величине светорассеяния полимеры уступают неорганическому стеклу. Так рассеяние широко используемых полимеров находится в пределах 0,1–1,0 %, в то время как у стекол эта величина составляет порядка 6–10 %. Рассеяние света – изменение какой-либо характеристики потока оптического излучения (света) при его взаимодействии с веществом. Этими характеристиками могут быть пространственное распределение интенсивности, частотный спектр, поляризация света. Так как полимерам в сравнении с неорганическими стеклами присуща неплотная упаковка

макромолекул, их прозрачность ограничивается не только поглощением в них света, но также его рассеянием от поверхности и в объеме полимера. Охарактеризовать явление рассеяние света можно различными параметрами в зависимости от оптического материала, однако наиболее часто используют показатель светорассеяния. Он представляет собой величину, обратную расстоянию, на протяжении которого параллельный световой поток ослабляется в  $e$  раз для слоя толщиной 1 см. У полимеров обычно встречается рассеяние поверхностью совместно с рассеянием на неоднородностях внутри материала при попадании света в образец, в том числе, с рассеянием назад. Причиной недостаточной прозрачности большинства кристаллических полимеров, которая существенно ограничивает их использование в качестве оптических материалов, является рассеяние света надмолекулярными образованиями. Существенное различие между полимерами и неорганикой заключается в масштабах неоднородностей. Если в неорганических стеклах выполняется условие  $r \ll \lambda/20$ , то в органических (ПММА) масштаб неоднородностей составляет 102–103 нм  $r \ll \lambda$ .

***Рефрактометрические свойства. Преломление света.*** Преломление света – изменение направления распространения оптического излучения (света) в момент его прохождения через границу раздела двух сред. При использовании в качестве оптических материалов полимеров необходимо учитывать их способность преломлять свет. Показатель, характеризующий преломление света, называется показателем преломления света, он является оптической характеристикой среды, связанной с преломлением света при переходе из одной среды в другую на границе раздела двух прозрачных изотропных и оптически однородных сред, и обусловлен различием фазовых скоростей распространения света  $c_1$  и  $c_2$  в средах.

Существует несколько видов показателей преломления:

- относительный, показывает отношение фазовых скоростей распространения света в средах  $n_{21} = c_1 / c_2$ ;



- абсолютный, показывает, во сколько раз скорость света в данной среде меньше скорости света в вакууме  $c$ :  $n_2 = c / c_2$ .

Следует отметить, что при этом абсолютный показатель преломления для монохроматического света при постоянном давлении и температуре зависит от химической природы и состава полимера. В случае полимерных материалов влияние оказывает не только природа мономеров, а также их чистота и содержание различных загрязнений, таких как растворители, сорбционная вода и т. д. Например, содержание в полимере только 1 % остаточного мономера может изменить величину показателя преломления примерно на  $8 \cdot 10^{-4}$ . Зависимость показателя преломления от химической структуры полимера и наличия в нем примесей используется в аналитической химии для контроля качества полимеров.

Принято считать, что основными оптическими характеристиками является средняя дисперсия, главный (основной) показатель преломления и коэффициент дисперсии (число Аббе). Разность двух значений показателя преломления при некоторых фиксированных длинах волн, расположенных по краям видимого диапазона, называется средней дисперсией. Главным показателем преломления считается его значение при некоторой определенной, расположенной примерно посередине видимого диапазона, т. е. примерно в максимуме чувствительности человеческого глаза, длине волны. Его значение принимают либо для желтой  $d$ -линии гелия ( $\lambda = 587,56$  нм) –  $n_d$  – (например, в Германии и Японии), либо для желто-зеленой  $e$ -линии ртути ( $\lambda = 546,07$  нм) –  $n_e$  – (во Франции, США и России).

Так как преломление света при разных длинах волн в видимой области спектра происходит по-разному, то необходимо ввести спектральную характеристику материала, ею и является число Аббе  $V$  (коэффициент дисперсии), он задается отношением главного показателя преломления без единицы к средней дисперсии. Следует принять во внимание, что чем больше отличие в преломлении красного и синего света материалом, тем «хуже» спектральная характеристика материала и меньше число Аббе. Также не

следует забывать, что показатель преломления связан с диэлектрической проницаемостью вещества  $\epsilon$ , которая демонстрирует отличие того, во сколько раз сила взаимодействия двух электрических зарядов в среде меньше, чем в вакууме. Помимо показателя преломления, от длины волны зависит электронная поляризуемость  $\alpha_{эл}$ , которая характеризует собой способность ионов, атомов, молекул приобретать под действием внешнего электрического поля дипольный момент. Молекулярная рефракция  $R$  связывает электронную поляризуемость и показатель преломления и представляет собой поляризацию в электрическом поле с определенной длиной световой волны одного моля вещества. Молекулярная рефракция так же, как и показатель преломления, характеризует способность вещества преломлять свет, но при этом не зависит от температуры, давления, слабо изменяется при изменении плотности вещества и его агрегатного состояния. Рефракция обладает свойством аддитивности, опираясь на него можно использовать для определения дипольных моментов, исследования структуры соединений и состава смеси рефрактометрические методы. Это свойство справедливо и для полимеров, главным образом показатели преломления полимеров определяются показателями мономеров, из которых они получены. Основная формула для молекулярной рефракции является эквивалентом формулы Лорентц – Лоренца и выглядит:

$$R = \frac{(n^2 - 1) M}{(n^2 + 2) \rho} = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha_{эл},$$

где  $M$  – молекулярная масса вещества;  $\rho$  – плотность вещества;  $N_A$  – постоянная Авогадро.

Также следует отметить, что надмолекулярная организация влияет на способность преломлять свет у аморфно-кристаллических полимеров, это проявляется в разнице значений измеренных показателей преломления для различных структурных фаз, т. е. у аморфного состояния средний показатель преломления всегда будет ниже, чем у кристаллического.

### *Спектроскопические методы исследования спектров поглощения.*

Для изучения веществ и процессов широко используются спектральные методы исследования, связанные по своей природе с процессами поглощения или испускания электромагнитного излучения в результате переходов между квантованными энергетическими уровнями. Оптическая спектроскопия по изучаемым объектам подразделяется на атомную и молекулярную. Используя атомную спектроскопию, можно проводить качественный и количественный анализ, так как у каждого элемента есть свой уникальный набор энергий и интенсивностей переходов между электронными уровнями в атоме. Используя молекулярную спектроскопию, можно получать данные об электронной структуре молекул и твердых тел, а также информацию об их молекулярной структуре. Испускание света веществом обусловлено переходами электронов из более высокого энергетического состояния в более низкое. Частота излучения при этом является функцией разности энергий этих состояний. Соответственно, для наблюдения этого эффекта требуется перевести исследуемое вещество в возбужденное состояние. Делается это либо облучением электромагнитным излучением, либо нагревом, например, пламенем или электрической дугой, либо другими методами. Изучая спектры испускания, можно делать выводы о строении и составе вещества.

*ИК-спектроскопия* – это раздел спектроскопии, изучающий длинноволновую часть спектра, которая охватывает область от границы видимой и до микроволновой области. Это самый большой участок шкалы электромагнитного излучения с длинами волн от 1 мкм и до 1 мм, этот участок можно разделить на несколько более узких фрагментов. Так, например, от 2,5 мкм до 50 мкм относят к средней ИК-области, в этой области происходит поглощение электромагнитного излучения, связанное с вращательными и колебательными переходами в молекулах – колебательная спектроскопия. От 50 мкм и дальше идет длинноволновая ИК-область, в этой области происходит поглощение электромагнитного излучения, связанное с вращательными спектрами более легких молекул. От 800 нм и до 2500 нм

(2,5 мкм) идет коротковолновая ИК-область, в которой можно наблюдать поглощение электромагнитного излучения, связанное с мультиплексными колебательными переходами. ИК-спектроскопия считается одним из наиболее важных методов анализа, так как полученные спектры обладают высокой информативностью и их можно получить разнообразными способами. Спектры, полученные в средней ИК, информируют о строении молекулы исследуемого вещества. Следует отметить что, так как атомы могут колебаться в разных направлениях, то в ИК-спектре наблюдается большое число полос поглощения. Сравнивая полученный спектр с данными из «библиотеки образцов» можно определить вещество.

Также метод ИК-спектроскопии позволяет получить сведения об относительных положениях молекул в течение очень коротких промежутков времени, оценить характер связи между ними. Атомы внутри молекулы находятся в постоянном движении из-за наличия взаимных атомных связей, они колеблются с определенными частотами, которые зависят от силы химической связи и атомного веса. Из-за очень малых размеров молекул резонансная частота составляет порядка  $10^{13} \text{ с}^{-1}$ , что соответствует 10 млрд колебаний в секунду. Частота инфракрасного излучения составляет тот же порядок величин, что и молекулярные колебания, — около  $10^{13} \text{ с}^{-1}$ . Возможно взаимодействие и перенос энергии между молекулой и ИК-излучением в случае, когда частота колебания молекулы равна частоте излучения. Поглощая излучение, молекула будет колебаться с той же частотой, но с большей амплитудой, однако это состояние длится не долго, так как в ходе столкновений молекула отдает избыток своей энергии соседним молекулам, что проявляется в повышении температуры пробы. Важным плюсом является то, что не происходит разрушения вещества под действием ИК-спектроскопии, и вещество можно применять в дальнейших исследованиях.

*УФ-спектроскопия.* Электронной спектроскопией называют УФ-спектроскопию (если быть более точным, то спектроскопию в УФ и видимой областях электромагнитного спектра) в интервале длин волн 200–900 нм.

Этим методом исследуют электронную структуру молекул и связь ее с химической структурой. Также электронную спектроскопию применяют в качестве аналитического метода для определения концентраций, таутомерных равновесий, кинетического контроля реакций обнаружения и характеристики интермедиатов в темновых и фотохимических процессах при изучении явлений сольватации. В качестве источников УФ-излучения применяются ксеноновые, ртутные, дейтериевые и другие газоразрядные лампы, ультрафиолетовые лазеры, твердые материалы, нагретые до температур порядка нескольких тысяч кельвинов. Для фокусировки света на входную щель монохроматора, используют поворачивающееся зеркало. Монохроматор – устройство, выделяющее свет с необходимой длиной волны (обычно дифракционная решетка или призма). Призмы изготавливаются из различных материалов в зависимости от области спектра:

- для области вакуумного УФ –  $\text{CaF}_2$  или  $\text{LiF}$ ;
- для ближней и средней УФ области – кварц;
- для видимой области – стекло.

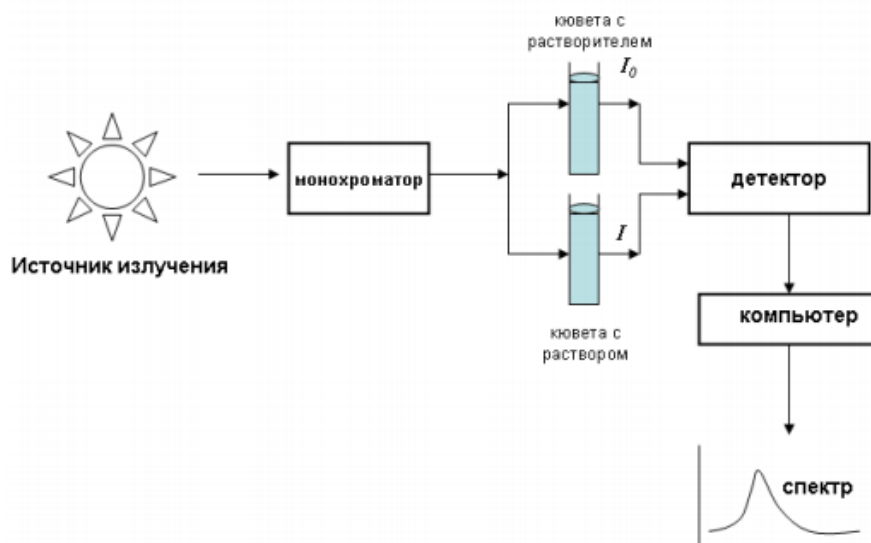
С помощью фотометра монохроматический свет делится на два одинаковых пучка, один из которых направляется на кювету с раствором вещества, а другой – на кювету сравнения (обычно чистый растворитель). Кювета изготавливается из прозрачного в исследуемой области материала (обычно это кварцевая кювета). Вакуумные фотоэлементы, твердотельные фотоэлементы и пластинки используются в качестве приемника излучения.

Основываясь на экспериментальных данных, можно сказать, что поглощение в области 200–800 нм главным образом связано с наличием в органических молекулах гетероатомов с неподеленными парами электронов рядом с ненасыщенными фрагментами и (или) сопряженных кратных связей. Группы атомов, которые вызывают поглощение в видимой и УФ-области, называют хромофорами, и каждому их типу (еноны, диены, гетероароматические соединения, производные бензола свойственны свои

спектральные характеристики. Окрашенное вещество поглощает излучение в видимой части спектра, а бесцветное – в УФ-области.

Метод УФ-спектроскопии связан с возмущением молекулярно-орбитальной структуры соединений, т. е. под этим следует понимать симметрию, энергию, локализацию (делокализацию) свободных и занятых орбиталей молекул. Наиболее важными являются граничные молекулярные орбитали – НСМО (нижняя свободная молекулярная орбиталь) и ВЗМО (верхняя занятая молекулярная орбиталь), а также ближайшие к ним по энергии, они обычно и участвуют в процессах электронных переходов, происходящих под действием ультрафиолетового и видимого света. Молекулярные орбитали (МО) могут быть охарактеризованы по симметрии в соответствии с принадлежностью исследуемой системы к той или иной точечной группе симметрии, однако для практических целей обычно достаточно «приближенной» классификации орбиталей, которая связана с симметрией перекрывания фрагментных или атомных орбиталей при образовании МО. В основе этой классификации используют понятия  $\sigma$ -,  $\pi$ -орбиталей и  $n$ -орбиталей (орбитали неподеленных электронных пар). На представленном ниже рис. 4 показана стандартная энергетическая последовательность молекулярных орбиталей и возможные электронные переходы между ними, происходящие под воздействием поглощения энергии электромагнитного излучения в УФ и видимой области. При невозбужденном (основном) состоянии молекулы электроны попарно занимают низко расположенные МО, а при возбуждении переходят с орбиталей основного состояния на орбитали с 4 более высокими энергиями (отмечены на рис. 4 звездочками), что означает возникновение возбужденных состояний. Для органических соединений, которые не содержат  $n$ - и  $\pi$ -электроны, единственными возможными переходами являются  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ , которым соответствует поглощение коротких длин волн ( $< 200$  нм). В этой области требуется применение вакуумных спектрометров, так как в этом диапазоне воздух также имеет полосы поглощения; большинство стандартных

спектрометров измеряют поглощение в области 200–800 нм, где проявляются главным образом  $n \rightarrow \pi^*$  и  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходы.



**Рис. 4.** Принципиальная схема оптического спектрофотометра

**ЯМР-спектроскопия.** Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) – вид спектроскопии, которая регистрирует переходы между магнитными энергетическими уровнями атомных ядер, вызываемые радиочастотным излучением. ЯМР – спектроскопию обычно используют для идентификации функциональных групп, чаще всего в случае выяснения структуры сложных молекул, а также для количественного анализа. Однако следует отметить, что приборы с высоким разрешением очень дороги, на расшифровку спектров ЯМР требуется больше времени, более глубокого знания теории и лучших практических навыков, чем в случае применения ИК- и УФ-спектроскопии.

Остановимся на механизме ЯМР-спектроскопии. В различных квантовых состояниях, соответствующих определенным направлениям магнитного момента, энергия системы различна. Изменение квантового состояния происходит при поглощении энергии, которая подводится к системе в виде излучения определенной частоты. Поглощение электромагнитного спектра, зависящее от напряженности приложенного магнитного поля, определяют с помощью частот, которые соответствуют

различным изменениям состояния. На практике подбирают напряженность магнитного поля так, чтобы облучение происходило в области радиочастот. Для измерения резонанса поглощения атомных ядер производят следующие действия. Ампулу с образцом (или раствором образца) помещают в катушку радиочастотного контура, и все это располагают между полюсами электромагнита, имеющего сильное и однородное магнитное поле ( $10^4 - 10^9$  Гс). Внезапное увеличение потерь переменного тока происходит из-за изменения частоты тока или напряженности магнитного поля. Потенциал, полученный на выходе, отражает поглощение образца в переменном поле, наблюдаемые изменения можно зарегистрировать как функцию частоты.

#### **4.5.3. Поливинилацетат**

Поливинилацетат (ПВА) – аморфный полимер. Он бесцветен и прозрачен, не обладает запахом, не токсичен и устойчив к старению даже при воздействии солнечного света. Под действием водных растворов минеральных кислот и щелочей, особенно при нагревании, легко гидролизует в поливиниловый спирт. Его молекулярный вес равен от 10 000 до 2 000 000 и выше в зависимости от метода и условий полимеризации. ПВА хорошо совмещается с пластификаторами (дибутилфталат, трикрезилфосфат), с эфирами целлюлозы (нитраты целлюлозы, ацетобутираты целлюлозы, бензилцеллюлоза), с хлорированным каучуком, а также с некоторыми полиэфирами и феноло-формальдегидными олигомерами. Модификация ПВА увеличивает его водостойкость и поверхностную твердость. ПВА обладает хорошими адгезионными свойствами. При введении пластификаторов в большинстве случаев адгезионные свойства улучшаются.

Для создания клеящих композиций используют главным образом водные эмульсии ПВА, но применяют также и его растворы в органических растворителях. Возможно использование раствора полимера в винилацетате



или в продукте его частичной полимеризации. Такие композиции отверждаются в присутствии обычных инициаторов полимеризации. Поливинилацетатные эмульсионные клеи нетоксичны и негорючи. Они содержат частицы полимера размером от 0,05 до 10,0 мкм. Для достижения оптимальных адгезионных свойств рекомендуется использовать полимер с молекулярной массой 5000–10 000. Концентрация эмульсионных клеев колеблется от 35 до 60 %, вязкость эмульсий находится в пределах 0,3–7 Па · с.

Физико-механические свойства ПВА в значительной мере зависят от молекулярной массы и степени разветвленности полимера (табл. 3). Модуль упругости и относительное удлинение при разрыве линейного ПВА значительно выше, чем у разветвленного. В то же время разветвленный ПВА имеет более высокую теплостойкость по сравнению с линейным полимером такой же молекулярной массы вследствие большей концентрации узлов структурной сетки. Тангенс угла диэлектрических потерь и диэлектрическая проницаемость ПВА изменяются с температурой, частотой, а также содержанием влаги в полимере. Будучи полярным полимером, ПВА хорошо растворяется в метиловом и этиловом спиртах, кетонах, сложных эфирах, хлорированных и ароматических углеводородах, сильно набухает в высших спиртах. Добавление к пропиловому и изопропиловому спиртам небольших количеств воды делает их растворителями ПВА. ПВА не растворяется в алифатических углеводородах, бензине, керосине, минеральных маслах, скипидаре, сероуглероде, гликоле и глицерине. Предельное число вязкости зависит от степени разветвления ПВА. При одинаковой молекулярной массе предельное число вязкости разветвленного ПВА ниже, чем линейного. ПВА пластифицируется эфирами фталевой, себациновой, фосфорной кислот. Эффективными внешними пластификаторами ПВА являются также диэтиленгликоль- и дипропиленгликольдибензоат, бутилкарбитацетат.

**Таблица 3.** Физико-химические характеристики ПВА

Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1180–1190
Разрушающее напряжение: при растяжении, МПа при изгибе, МПа	30–35 –
Относительное удлинение, %	80–100
Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	5–8
Водопоглощение, %	3,0
Температура размягчения (по Вика), °С	37–40
Теплостойкость (по Мартенсу), °С	25–50
Диэлектрическая проницаемость при 10 <sup>6</sup> Гц	3,06
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 <sup>6</sup> Гц	0,024

Химические свойства ПВА определяются наличием сложноэфирных групп и привитых цепей, соединенных с главной цепью сложноэфирными связями. ПВА омыляется водными растворами кислот или щелочей и подвергается алкоголизу под действием каталитических количеств кислот и алкоголятов щелочных металлов в безводных средах с образованием поливинилового спирта. Концентрированная азотная кислота окисляет ПВА до щавелевой кислоты. При нагревании ПВА выше 180–200 °С происходит деструкция, сопровождающаяся выделением уксусной кислоты и образованием одиночных и сопряженных двойных связей в основной цепи полимера, облегчающих отщепление уксусной кислоты. В присутствии каталитических количеств минеральных кислот,  $ZnCl_2$ ,  $AlCl_3$ , и других солей деструкция начинается при более низкой температуре. Покрытия из ПВА отличаются высокой светостойкостью. Хотя под действием УФ-излучения и происходит частичная деструкция полимера, однако она сопровождается рекомбинацией образующихся макрорадикалов и реакциями переноса цепи. В результате увеличивается молекулярная масса полимера и появляется

нерастворимая фракция. Аналогичным образом действуют на ПВА малые дозы радиационного излучения. При высоких дозах происходит деструкция ПВА с выделением уксусной кислоты. Эффект сшивания или деструкции и критическая доза излучения зависят от природы растворителя и концентрации полимера.

Из-за низкой температуры стеклования (28 °С) и, следовательно, недостаточной формоустойчивости, немодифицированный поливинилацетат имеет ограниченное применение для изготовления изделий. Главным образом поливинилацетат используется для получения поливинилового спирта и его производных – поливинилацеталей.

ПВА применяют в композиции с нитроцеллюлозными лаками и другими смолами. Высокие адгезионные свойства поливинилацетата дают возможность применять его для производства клеящих составов (для склейки стекол, кожи, древесины, для наклейки металлической фольги на бумагу и ткани и т. д.) и в качестве связки для производства абразивных кругов. В сочетании с другими смолами, например, с глифталем и с ацетилцеллюлозой, поливинилацетат применяют для получения грампластинок. Малая теплостойкость поливинилацетата, низкая морозостойкость и невысокая водо- и химическая стойкость препятствуют самостоятельному использованию его для производства пластмасс и пресс-изделий. Однако для этих целей большое промышленное значение приобрели сополимеры поливинилацетата. Для каждого назначения выпускаются специальные марки поливинилацетата, отличающиеся по вязкости.

Кроме этого, благодаря хорошим адгезионным свойствам, эластичности и светостойкости поливинилацетат нашел широкое применение в производстве лаков, красок и клеев. В табачной промышленности дисперсия ПВА применяется в производстве сигаретных фильтров. ПВА широко используется в текстильной промышленности в качестве аппретур благодаря низкой стоимости и хорошей адгезии к натуральным и

искусственным волокнам. Они придают тканям жесткость, плотность, упругость, износостойкость.

Эмульсии, содержащие 1–5 % ПВА, используются для пропитки простынного полотна, тканей, идущих на пошив одежды. Эмульсии с концентрацией ПВА 50–60 % предназначены для шлихтовки ажурных и прозрачных тканей, пропитки фетра, бортовки, лент. ПВА-эмульсии используются для изготовления водоотталкивающих добавок, применяемых в производстве тканей, а также в качестве добавки в крахмал при переработке хлопка. Пластифицированные эмульсии наносят на изнаночную поверхность готовых ковров для закрепления волокон и придания изделию жесткости, плотности, упругости. ПВА-эмульсию используют для укрепляющих покрытий ворсовых декоративных и обивочных тканей.

Показана возможность существования твердофазного дезацетилирования хитина и ПВА, обеспечивающие получение водорастворимых продуктов с выходом 45 %, содержащих сополимеры ПВС и хитозана.

**Новейшим применением поливинилацетата** является его использование в качестве матрицы в композиции материала с фотохромным эффектом (ПВА + пигмент + растворитель) Как уже было указано ПВА растворяется во многих растворителях и в их смесях. Исследование растворяющей способности растворителей по методу Хансена (см. Приложение) показало преимущество использования смесей растворителей. По методу Хансена выбирают моно- или смесь растворителей. Наиболее хорошо полимер растворяется в ацетоне, *o*-ксилоле и в смеси растворителей: четыреххлористый углерод-ацетон и метилэтилкетон-толуол. Для измерения фотохромных свойств пленок, полученных растворением ПВА с пигментом-нафтопираном, в качестве источника излучения используют шаровую ртутно-кварцевую лампу сверхвысокого давления типа ДРШ-250, которая является мощным, концентрированным источником излучения видимой и ультрафиолетовой

частях спектра. Наибольший эффект потемнения имеет ПВА с *o*-ксилолом; время потемнения у ПВА с *o*-ксилолом составляет около 25 с, с ацетоном 15 с, а со смесью растворителей 10 с. Время релаксации при выключении УФ облучения у всех образцов нафтопиранов составляет менее 10 с; наибольшую скорость потемнения имеет ПВА с ацетоном, максимальный эффект потемнения достигается у ПВА с *o*-ксилолом, который больше, чем у ПВА с ацетоном в 1,5 раза.

## 5. Водорастворимые полимеры

Водорастворимыми являются полимеры, в структуре которых содержатся звенья, способные к сольватации водой (неионогенные водорастворимые полимеры) или к диссоциации (полиэлектролиты), последние делятся на катионные, анионные и амфолиты в зависимости от знака заряда. С позиции практического использования водорастворимые полимеры делят на две группы – сохраняющие растворимость в воде и теряющие растворимость при изготовлении изделий. В первом случае, как правило, полимеры применяют в виде растворов. Основные направления использования таких растворов – это регулирование свойств дисперсных систем (стабилизация или разрушение), регулирование реологических свойств жидкостей (загустители или агенты для снижения гидравлического сопротивления при турбулентном течении).

**Полиэлектролиты.** Это обширный класс полимеров, звенья которых содержат функциональные группы (ионогенные группы), способные к электролитической диссоциации. Полиэлектролиты своеобразно сочетают некоторые важнейшие свойства неионогенных полимеров и низкомолекулярных электролитов. Так, растворы полиэлектролитов, как и растворы других полимеров, обладают аномально высокой вязкостью и, подобно растворам простых электролитов, хорошо проводят электрический ток. В то же время и гидродинамическое поведение, и электрохимические свойства полиэлектролитов в растворах характеризуются рядом особенностей, отличающих их как от растворов незаряженных полимеров, так и от растворов низкомолекулярных электролитов.

Все специфические свойства полиэлектролитов проявляются лишь в условиях, когда их макромолекулы несут локально некомпенсированные заряды. Эти свойства, которые и обуславливают широкое применение полиэлектролитов в качестве флокулянтов, структурообразователей почв, агентов уменьшения гидравлического сопротивления в турбулентном режиме

течения, в производстве бумаги для улучшения ее физико-механических свойств, при шлихтовании нитей. Поэтому огромный интерес представляют водные растворы полиэлектролитов, в которых происходит электролитическая диссоциация соответствующих функциональных групп, входящих в состав звеньев молекулярных цепей.

Различают разбавленные, умеренно концентрированные и концентрированные растворы полимеров. Разбавленным раствором полимера называют такой раствор, в котором макромолекулы находятся друг от друга на расстояниях, значительно превышающих их собственные геометрические размеры. В разбавленном растворе имеются хорошо выраженные области, каждая из которых занята одной макромолекулой, где средняя концентрация звеньев отлична от нуля, и области, не занятые макромолекулами, в которых концентрация звеньев полимера равна нулю. Под умеренно концентрированными растворами понимают растворы, в которых содержание полимера достаточно для установления одинаковой концентрации звеньев во всем объеме раствора. К концентрированным относят растворы полимеров, в которых имеет место взаимодействие макромолекул друг с другом. Положение граничных областей между разбавленными, умеренно концентрированными и концентрированными растворами зависит от степени полимеризации макромолекул и от природы полимера и растворителя. Особый интерес к разбавленным растворам высокомолекулярных соединений вызван, прежде всего, тем, что растворение полимеров в достаточно большом количестве растворителя является единственным способом диспергирования их до молекулярного уровня. Только в разбавленных растворах, когда расстояние между макромолекулами сравнительно велико, появляется возможность определения так называемых макромолекулярных характеристик полимера (размеры и форма макромолекулы, способность ее изменять свою форму и т. д.). По имеющимся представлениям, в разбавленном растворе длинная гибкая макромолекула сворачивается в так называемый статистический клубок,

возникающий как наиболее вероятная конформация в результате внутримолекулярного движения у многих полимеров. Существует две точки зрения на поведение таких клубков при течении. Согласно первой точке зрения, клубок рассматривается как образование, через которое свободно проникают молекулы растворителя. Это означает, что движение среды не зависит от движения сегментов, или каждый сегмент испытывает такое трение в окружающей среде, как если бы других сегментов не было. Вторая точка зрения сводится к тому, что макромолекула, свернутая в клубок, удерживает внутри себя определенное количество растворителя и движется вместе с этим растворителем. Такой клубок представляет собой как бы непроницаемую для остальной массы растворителя сферическую частицу с эффективным радиусом  $R_e$  (радиус сферы набухшего клубка). Макромолекулярные клубки могут двигаться относительно молекул растворителя поступательно. Это движение может быть хаотическим (броуновское движение), направленным (диффузия), или движением в центробежном поле (седиментация). Энергия, рассеиваемая в форме теплоты в процессе течения жидкости, оценивается характеристической вязкостью. Как известно, растворы полимеров обладают более высокой вязкостью по сравнению с низкомолекулярными жидкостями. Это происходит потому, что даже в разбавленном растворе макромолекула, находясь в ламинарном потоке растворителя, разными своими частями оказывается в слоях, движущихся с различными скоростями. В результате молекулярный клубок испытывает действие момента сил, который заставляет его вращаться в потоке, что приводит к дополнительной затрате энергии. Снижение вязкости с увеличением напряжения или градиента скорости объясняется разворачиванием молекулярных клубков и их взаимной ориентацией в потоке, которая нарушается тепловым движением. Поэтому степень ориентации зависит от соотношения интенсивности теплового движения и величины приложенного напряжения или градиента скорости. Чем больше градиент скорости, тем меньше роль теплового движения, тем больше



ориентация и тем меньше вязкость. Когда макромолекулы полностью ориентированы, вязкость раствора перестает меняться с напряжением сдвига, т. е. наблюдается течение с наименьшей ньютоновской вязкостью. Для исследования гидродинамических свойств полимеров в разбавленных растворах наиболее часто применяется метод вискозиметрии как один из самых простых в аппаратном оформлении. Этот метод позволяет получить такие важные характеристики макромолекул, как молекулярная масса, их размеры, коэффициент набухания макромолекулярного клубка, степень полидисперсности макромолекул.

### 5.1. Полиакриламид

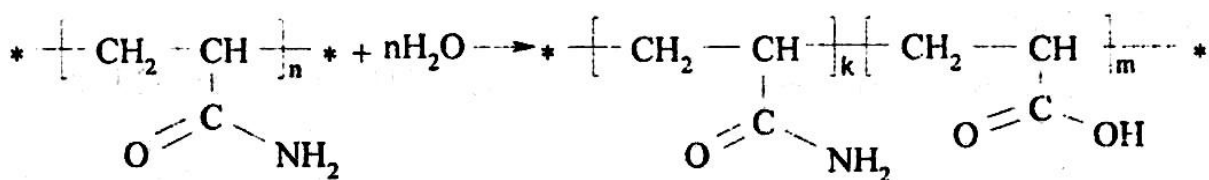
Полиакриламид (ПАА) можно отнести к неионогенным полимерам лишь условно, так как в условиях получения полимера существует возможность гидролиза отдельных амидных групп с образованием звеньев акриловой кислоты, что приводит к получению анионного полиэлектролита – сополимера, содержащего звенья акриламида и акриловой кислоты.

ПАА – порошок белого цвета, без запаха, легко растворим в воде, формамиде и диметилформамиде, плохо растворим в гликолях, глицерине, уксусной кислоте и нерастворим в спиртах, кетонах и других растворителях. Плотность  $1,302 \text{ г/см}^3$  ( $23 \text{ }^\circ\text{C}$ ); температура стеклования  $\sim 190 \text{ }^\circ\text{C}$ . ПАА стоек к действию масел, жиров, восков; при температурах выше  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  в полиакриламиде происходят деструктивные процессы, что может привести к потере растворимости в воде. Водные растворы полиакриламида подвержены действию микроорганизмов. Вязкость водных растворов (концентрация менее 15 %) уменьшается при повышении температуры и скорости сдвига, под действием остаточных радикальных инициаторов в результате деструкции основных цепей макромолекул. Стабилизируют растворы антиоксидантами (в количестве 0,01–5,0 масс. %). Направленную деструкцию (например, под действием  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  при  $50\text{--}60 \text{ }^\circ\text{C}$ ) используют для

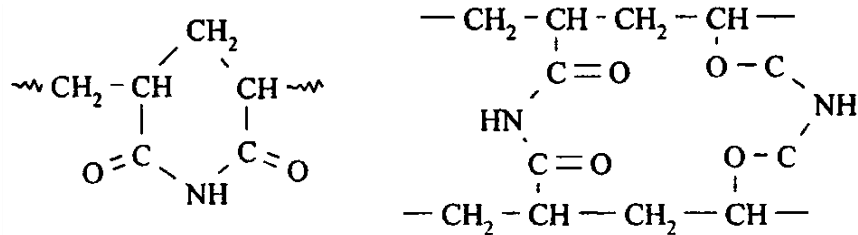
регулирования молекулярной массы полиакриламида в интервале  $10^4$ – $10^6$  при фиксированном ММР.

**Полимераналогичные превращения полиакриламида.** Полиакриламид относится к числу доступных и сравнительно недорогих водорастворимых полимеров с уникальным комплексом свойств. Сегодня трудно найти какую-либо область техники и технологии, где не применялись бы полиакриламидные реагенты. В частности, они являются высокоэффективными флокулянтами. Химические превращения этого полимера позволяют получать как анионные, так и катионные производные полиакриламида. Среди различных полимераналогичных превращений полиакриламида наиболее важными и изученными являются реакции кислотного и щелочного гидролиза, реакции аминотетирования и гипогалоидирования. Рассмотрим более подробно эти реакции.

**Кислотный гидролиз.** В водных растворах при повышенных температурах полиакриламид подвергается гидролизу. Реакцию гидролиза можно упрощенно представить схемой:

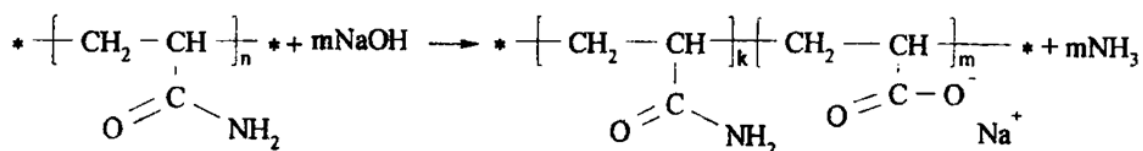


В качестве гидролизующих агентов могут использоваться различные низкомолекулярные и полисульфоновые кислоты. Степень гидролиза полиакриламида под действием кислот может достигать высоких значений. Одной из особенностей кислотного гидролиза полиакриламида является образование частично или полностью нерастворимых продуктов реакции вследствие протекания имидизации, которая приводит к образованию структур следующего строения:

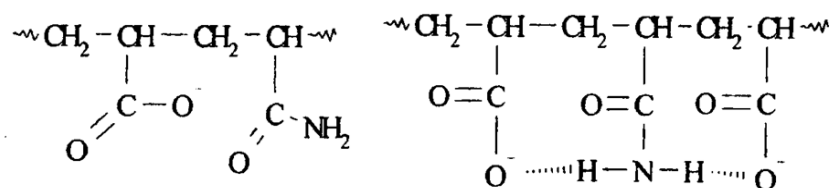


Вследствие осложняющего влияния имидизации метод кислотного гидролиза не нашел практического применения для получения гидролизованых производных полиакриламида. Для их получения наиболее целесообразным является гидролиз в щелочной среде.

**Щелочной гидролиз.** В результате щелочного гидролиза полиакриламида образуются макромолекулы сополимеров акриламида с солями акриловой кислоты, имеющие статическое распределение звеньев в цепи при отсутствии блочных структур. Реакцию щелочного гидролиза можно представить следующей схемой:



Скорость гидролиза полиакриламида выше, чем акриламида, что объясняется воздействием на гидролиз амидных групп ближайших ионизированных карбоксильных групп. Однако при глубоких конверсиях наблюдается блокирование амидных групп двумя ионизированными карбоксильными группами, что приводит к неполному щелочному гидролизу полиакриламида (около 70 %) и замедлению скорости реакции:



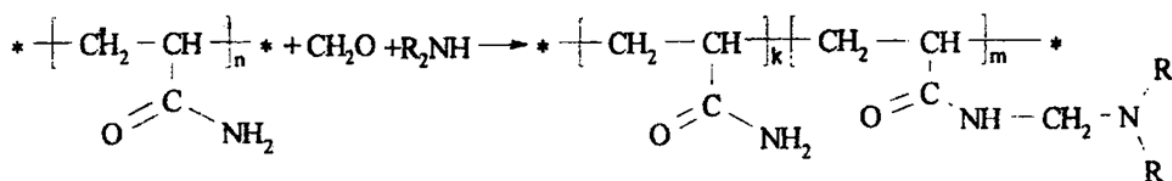
**Гипогалоидирование.** Реакция гипогалоидного расщепления амидов носит название перегруппировки Гофмана. Реакцию проводят в присутствии гипогалогенита и щелочи. В качестве гипогалогенитов используют гипохлориты и гипобромиты щелочных металлов, причем первые обеспечивают большую скорость реакции.

При гипогалоидном превращении полиакриламида образуется амфотерный продукт, содержащий небольшое количество аминогрупп (5,5 %) и большое количество карбоксилатных, амидных и

алкилацилмочевинных групп, последние разлагаются с образованием ω-бутиролактамных групп. На состав продуктов гипогалоидного расщепления полиакриламида существенное влияние оказывает соотношение компонентов реакционной смеси. Скорость реакции возрастает с ростом температуры, однако с повышением температуры возрастает и скорость побочной реакции гидролиза амидных звеньев.

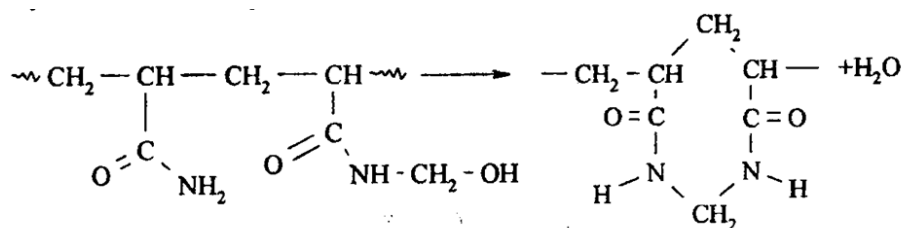
Помимо протекания побочных реакций, гипогалоидное расщепление сопровождается деструкцией макромолекул под действием NaOCl. Для уменьшения деструкции макромолекул под действием остаточных количеств NaOCl после реакции Гофмана проводят нейтрализацию избытка щелочи растворами кислот, а также вводят Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl или высаживают полимер метанолом. Протекание процессов деструкции полимера является существенным недостатком, ограничивающим применение этого метода. Наибольшее практическое применение при получении катионных производных ПАА получил метод аминометилирования по Манниху.

**Аминометилирование.** Реакция аминометилирования амидов вторичным амином и формальдегидом носит название реакции Манниха. Реакцию можно упрощенно представить схемой:

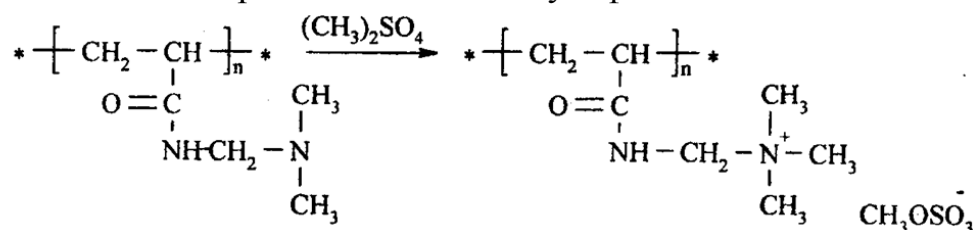


Вместо формальдегида применяют – ацетальдегид, фурфурол, акролеин и др. Кроме вторичных аминов, можно использовать карбоциклические амины и аминокислоты. Повышение температуры сокращает продолжительность процесса, но при этом необходимо учитывать протекание побочной реакции – гидролиза амидных групп. Повышенная температура также приводит к образованию устойчивых циклических структур за счет

протекания реакции между *N*-метилолакриламидными и амидными группами:



Для предотвращения сшивки макромолекул в процессе реакции и при хранении полимера используют добавки *m*- и *p*-фениленамина. Реакция Манниха является обратимой, и поэтому для стабилизации продукта его переводят в солевую форму нейтрализацией сильными кислотами или алкилирующими агентами. В качестве алкилирующих агентов применяют диметилсульфат, алкилгалогениды, эпигалогенгидрин, бензилгалогениды, эфиры серной и сульфоновой кислот или их смеси. В качестве примера ниже приведена схема кватернизации диметилсульфатом:

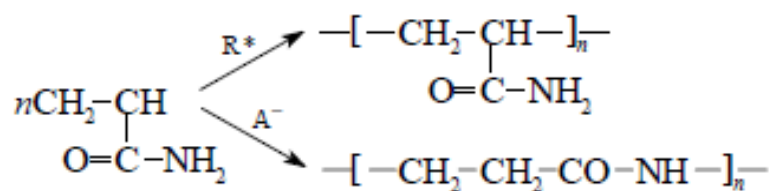


**Получение полиакриламида.** ПАА получают в реакторе, снабженной мешалкой и системой обогрева, по следующей рецептуре, масс. ч:

Акриламид	1000
Вода деминерализованная	9000
Изопропиловый спирт	20
Персульфат аммония	1
Бисульфат натрия	0,4

Акриламид легко полимеризуется с образованием линейного высокомолекулярного полимера под действием радикальных и ионных инициаторов, УФ- и радиационного излучения, ультразвука и электрического тока.

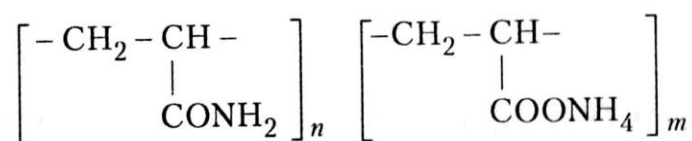
Упрощенно радикальная и ионная полимеризация могут быть представлены схемой:



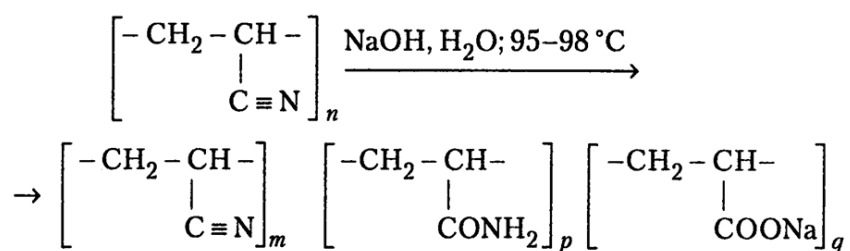
Знаками  $R^*$  и  $A^-$  соответственно обозначены радикал и анион. Радикальная полимеризация – основной промышленный метод получения водорастворимого ПАА. При анионной полимеризации образуется поли- $\beta$ -аланин (найлон-3), нерастворимый в воде полимер, растворяющийся только в некоторых органических растворителях при нагреве.

Реакционную смесь нагревают в атмосфере азота до 50 °С и проводят полимеризацию при 50–60 °С в течение 2–6 ч. В результате реакции образуется прозрачный бесцветный раствор ПАА, имеющий самостоятельное применение, но в случае необходимости для выделения полимера его водный раствор выливают в ацетон или этанол. Осажденный этанол после отделения от раствора и сушки имеет молекулярную массу 850 000. В зависимости от условий реакции (количество и природа инициатора, концентрация спирта, растворитель) ПАА может быть получен с молекулярной массой от 40 000 до 4 000 000.

При проведении полимеризации акриламида в воде при температуре 90–95 °С часть амидных групп гидролизуеться и образуется водорастворимая аммониевая соль сополимера акриламида с акриловой кислотой (частично гидролизированный ПАА) следующей формулы:



Водорастворимый полимер, содержащий амидные и карбоксильные группы и близкий по строению к частично гидролизованному ПАА (препарат К-4) получают щелочным гидролизом полиакрилонитрила:



Применяемый для этой цели полиакрилонитрил либо получают специально полимеризацией акрилонитрила в водной эмульсии или среде органического растворителя (этиленкарбонат, диметилацетамид и др.), либо используют синтезируемый для производства волокна нитон.

**Применение полиакриламида.** Рассмотрим основные области применения полимеров ПАА (табл. 4).

Полиакриламид – эффективный и недорогой флокулянт. В этом качестве его используют для очистки питьевой или технологической воды. С помощью полиакриламида также очищают от загрязнений природные водоемы. Благодаря высоким адсорбирующим свойствам полиакриламида его широко применяют при добыче, обогащении и регенерации таких полезных ископаемых, как золото, титан, уран, железо, алюминий и каменный уголь. В бумажной промышленности полиакриламид используется для повышения качества бумаги. В строительстве – для улучшения качества цемента и строительных плит. В сельском хозяйстве – в качестве структурообразователя почв, а также в качестве пленкообразователя для удобрений, инсектицидов и семян.

**Таблица 4.** Область применения ПАА

Область применения	Назначение
Обработка воды	Флокулянты для очистки природных и промышленных сточных вод, переработки пищевых продуктов; обезвоживающие агенты для осадков
Обработка бумаги	Регуляторы прочности бумаги в сухом и влажном состоянии, добавки для улучшения качества и печатных свойств бумаги
Добыча и обработка полезных ископаемых	Флокулянты хвостов флотации руд, при обогащении и регенерации полезных ископаемых (уран, золото, титан, каменный уголь, алюминий, железо)
Добыча нефти	Стабилизаторы, регуляторы фильтруемости и реологических свойств буровых растворов. Структурообразователи почв для укрепления стенок скважин при вторичной добыче нефти и гидравлическом разрыве пластов
Сельское хозяйство	Структурообразователи почв. Пленкообразователи для семян, удобрений, инсектицидов, гербицидов и фунгицидов
Медицина	Суперабсорбенты для тампонов, памперсов, салфеток, пеленок, бандажей для ран. Пленкообразователи для фармацевтических препаратов пролонгированного действия. Гидрогели для контактных линз
Строительство	Структурообразователи грунтов в дорожном строительстве. Регуляторы схватывания цемента. Прочностные добавки для строительных плит. Диспергаторы пигментов, регуляторы вязкости и защитные коллоиды для водно-эмульсионных красок
Другие области	Агенты, снижающие гидравлическое сопротивление для ускорения движения морских судов, для перекачки нефтепродуктов, суспензий и эмульсий, для увеличения дальности водных струй в пожарном деле. Шлихтующие агенты для хлопчатобумажных, шерстяных, вязкозных и ацетатных нитей. Аппертирующие агенты для тканей. Клеи для бумаги и текстиля

Наиболее широко используются водорастворимые полимеры ПАА в качестве флокулянтов для эффективной очистки природных и промышленных сточных вод, улавливания и выделения ионов тяжелых металлов и токсичных веществ, что способствует решению экологической проблемы защиты окружающей среды, и в частности природных водоемов от загрязнений. Действие флокулянтов основано на агломерации частиц в



крупные флоккулы, что способствует их быстрому осаждению. Флокуляция происходит вследствие адсорбции макромолекул в результате их физического или химического связывания с поверхностью частиц по механизму мостикообразования или нейтрализации зарядов. Эффективному связыванию осаждаемых частиц способствует увеличение размеров макромолекул в водной среде в результате увеличения ММ и содержания ионогенных звеньев в цепи (например, при флокуляции различных дисперсных систем наилучшие результаты получены при 20–30%-м содержании карбоксилатных групп в гидролизованном ПАА). Малые добавки (0,02 %) частично гидролизованного ПАА с  $ММ = 1,2 \cdot 10^7$  в воде водохранилищ, ирригационных водоемов и плавательных бассейнов используют для снижения (на 14 %) скорости испарения воды. По прогнозам специалистов, в будущем в связи с ухудшением экологической обстановки ожидается увеличение роста потребления полимеров для очистки природных и промышленных сточных вод. Успешно применяются полимеры ПАА в качестве флокулянтов в медицинской, микробиологической и пищевой промышленности, например, для очистки сахарных сиропов и фруктовых соков.

Одна из традиционных областей применения полимеров ПАА – целлюлозно-бумажная промышленность. Добавки ПАА в качестве связующего в бумажную массу способствуют удержанию наполнителя и пигментов в бумажной массе во влажном и сухом состояниях, улучшают структуру поверхности бумажного листа и свойства бумаги. Например, добавка частично гидролизованного ПАА со степенью гидролиза 2–23 % при рН 6–9 увеличивает на 30–35 % удержание каолина в бумажной массе. Прочность бумаги во влажном состоянии может увеличиваться в десятки раз за счет образования комплексов между аминированным ПАА и ионами хрома, кобальта и меди, вводимыми в бумажную массу. Кроме того, добавки аминированного ПАА способствуют извлечению ионов многовалентных

металлов из воды и снижают содержание в ней взвешенных веществ, что улучшает качество оборотной и сточных вод.

Полимеры ПАА находят применение в качестве селективных флокулянтов при добыче, обогащении руд и регенерации ценных полезных ископаемых (уран, золото, титан, алюминий, железо, каменный уголь). Введение малых добавок ПАА в воду (0,001 %) в два раза повышает эффективность резания мрамора струей воды под давлением. Разрушающий эффект струи подобен действию на образец смеси песка и воды, но не разрушает трубы и насосы установки. Обработка водными растворами частично гидролизованного ПАА пылевидных частиц успешно используется для снижения запыленности в угольных шахтах, на асбестовых заводах и при бурении.

#### **5.1.1. Новейшие достижения в применении и переработке полиакриламида**

В настоящее время в связи с обострением энергетического кризиса большое значение приобретают полимеры ПАА в нефтедобывающей промышленности. В этой области полимеры применяются для различных целей: при бурении в качестве стабилизаторов, регуляторов фильтруемости и реологических свойств буровых растворов, ускорителей проходки пород и структурообразователей почв для укрепления стенок скважин; при вторичной добыче нефти добавки ПАА уменьшают подвижность закачиваемой в пласт воды, что способствует лучшему вытеснению нефти из пористых пород. Анионные и катионные производные ПАА используют для создания защитных экранов для водоносного слоя и уменьшения содержания воды в добываемой нефти. Водные растворы частично гидролизованного ПАА с  $MM = (3,5-8) \cdot 10^6$  и степенью гидролиза 1–30 % для обработки 400 скважин в течение шести лет позволили получить прибыль по отношению к вложениям 2400 % (от 88 % обработанных скважин). Применение при вторичной добыче нефти 1 т реагента «Темпоскрин», полученного на основе

ПАА, позволяет дополнительно извлечь из скважины от 1200 до 1500 т нефти.

В последние годы широкое применение получили суперабсорбенты – водорастворимые материалы на основе полимеров и сополимеров ПАА. Для этих целей используют полимеры с высокой гидрофильностью, например сополимеры ПАА с акриловой кислотой, макромолекулы которых редко сшиты между собой поперечными химическими связями. Их наносят на пористую бумагу или ткань и сушат. Такие полимеры нерастворимы в водных растворах, но сильно в них набухают, поглощая и удерживая количество жидкости, в 500–1000 раз превышающее сухую массу полимера, образуя мягкие гидрогели, проницаемые для молекул жидкостей. Суперабсорбенты используют в промышленности, например, для удаления влаги из природного газа на газоразделительных установках, а также в медицине и быту, например, для изготовления бандажей, для ран, салфеток, пеленок, тампонов, памперсов.

Перспективной областью применения полимеров и сополимеров ПАА является использование их в качестве агентов, снижающих гидравлическое сопротивление жидкостей при движении в турбулентном режиме (эффект Томса). Турбулентное (от лат. *turbulentus* – бурный, беспорядочный) течение возникает в пограничных слоях около движущихся в жидкости твердых тел, трубах и струях. При введении малых добавок (4–10 %) высокомолекулярных полимеров ( $MM > 10^6$ ) в пристенный слой уменьшаются турбулентность и гидравлическое сопротивление жидкости. При этом, чем больше  $MM$  и размеры макромолекул в растворе, тем больше они снижают турбулентность в пристенном слое, т. е. увеличивают скорость потока. Применение растворов ПАА в этом качестве позволяет стабилизировать буровые растворы при нефте- и газодобыче, увеличить скорость проходки пород при бурении скважин и снизить мощность силовых установок. Этот эффект используют при быстрой перекачке в турбулентном режиме течения по трубам нефтепродуктов, эмульсий и водных суспензий, в пожарной технике – для

повышения дальнотойности выброса струи воды из брандспойтов, а также для увеличения скорости движения судов и подводных лодок, когда в носовой части судна водные растворы полимеров впрыскиваются в воду.

*В нефтедобыче.* Французская SNF SAS в 2014 г. планировала начать строительство предприятия по производству акриламида и полиакриламида на промплощадке ООО «Саратоворгсинтез» мощностью 40 тыс. т продукции в год.

Помимо размещения производственных мощностей, компания SNF планировала создать в Саратовской области научно-технический центр по совершенствованию свойств полимеров и их использованию в нефтедобыче, который будет работать на рынки России и Казахстана.

«ЛУКОЙЛ» изучает возможность использования полиакриламида, произведенного SNF SAS на производственной площадке «Саратоворгсинтез», в химических технологиях повышения нефтеотдачи.

*В сельском хозяйстве.* Полиакриламид широко используется в сельском хозяйстве для предотвращения эрозии. Аспирант Тель-Авивского университета Асаф Инбар, опробовал этот материал для обработки почвы на пострадавших от пожара участках в лесу Бирия, Израиль. Методика была опробована как в лабораторных, так в природных условиях. В результате экспериментов было установлено, что эрозия на участках, обработанных полиакриламидом, уменьшилась на 50 %.

### ***Переработка полиакриламида***

*Абиотическое разложение.* Анионный полиакриламид чувствителен к ультрафиолетовым лучам, которые разрывают основную цепь полимера на олигомеры.

*Биоразложение.* Недеградированный анионный полиакриламид проявляет устойчивость к микробиологическому разрушению. Вероятно, из-за слишком высоких молекулярных масс бактериальные атаки сильно затруднены. Однако как только полимер разрушается под действием

фотолиза (т. е. под действием УФ-излучения), макромолекула распадается на олигомеры, и полимер становится биодоступен и биоминерализуем.

Дальнейшее развитие исследований в этой области как в теоретическом, так и в практическом аспекте, несомненно, приведет к созданию новых и совершенствованию существующих перспективных методов синтеза полимеров – полимеризации и сополимеризации ПАА в концентрированных водных растворах и дисперсиях, развитию методов химической модификации ПАА, а также расширению сферы применения полимеров ПАА. В конечном итоге это будет способствовать удовлетворению растущих потребностей различных областей техники и технологии в интересных и нужных полимерах.

Все акриловые мономеры в той или иной степени токсичны, горючи и взрывоопасны и оказывают вредное воздействие на кожу и глаза. Хранить их можно с ингибиторами в резервуарах из углеродистой или нержавеющей стали и алюминия. Линия спуска жидкостей из резервуаров должна иметь предохранительный клапан, который открывается при давлении ниже, чем максимально допустимое рабочее давление резервуара. Кроме того, в резервуарах должно быть предусмотрено аварийное вентиляционное отверстие, которое открывается при давлении большем, чем в предохранительном клапане. Центробежные насосы применяют с взрывобезопасным электрическим приводом и механическими уплотнениями. Многие акриловые мономеры имеют резкий запах, ощутимый даже при очень низкой концентрации вещества. Поэтому помещения, в которых производится работа с мономерами, должны быть обеспечены хорошей вентиляцией. В помещениях устанавливают устройства, предотвращающие возникновение и накопление зарядов статического электричества. Не допускается применение открытого огня. Пары акриловых мономеров удаляются из воздуха с помощью систем трех типов: химических, адсорбционных и окислительных. В жидких химических системах применяют растворы соды и аминов, а для адсорбции паров используют

активированный уголь. Весьма эффективен третий метод, заключающийся в каталитическом или термическом сжигании паров мономеров.

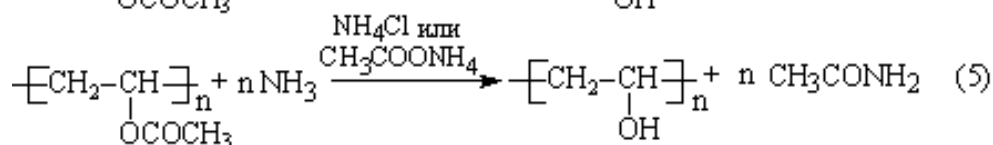
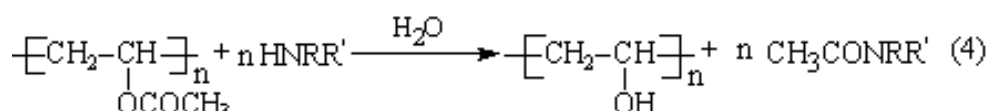
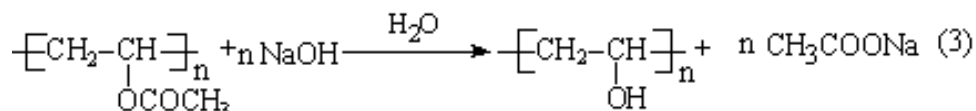
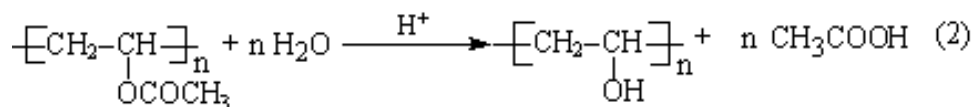
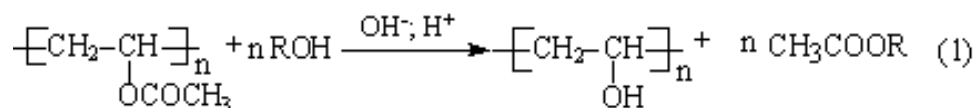
## 5.2. Поливиниловый спирт

Поливиниловый спирт (ПВС) является превосходным эмульгирующим, адгезионным и пленкообразующим полимером. Он обладает высокой прочностью на разрыв и гибкостью. Эти свойства зависят от влажности воздуха, так как полимер адсорбирует влагу. Вода действует на полимер как пластификатор. При большой влажности у ПВС уменьшается прочность на разрыв, но увеличивается эластичность. Температура плавления находится в области 230 °С (в среде азота), а температура стеклования 85 °С для полностью гидролизованной формы. На воздухе при 220 °С ПВС необратимо разлагается с выделением СО, СО<sub>2</sub>, уксусной кислоты и изменением цвета полимера с белого на темно-коричневый. Температура стеклования и температура плавления зависят от молекулярной массы полимера и его тактичности. ПВС растворяется в алифатических гликолях, глицерине, водных растворах мочевины, диметилформамиде, диметилсульфаксиде. ПВС в промышленности получают омылением поливинилацетата (ПВА).

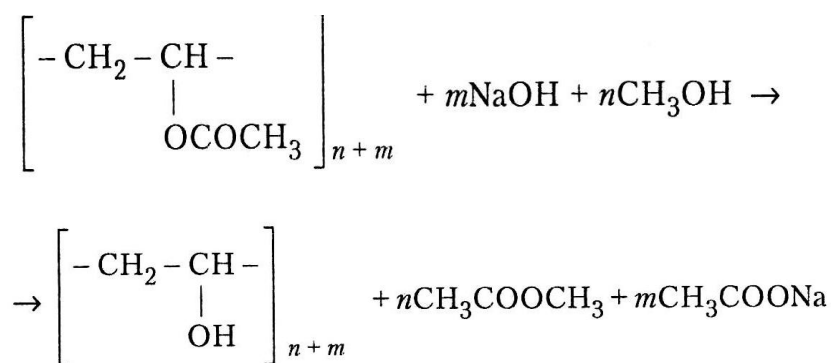
**Получение ПВС.** Примерная рецептура омыления ПВА, масс. ч.:

ПВА	100
Метанол	350–370
Гидроксид натрия	0,35

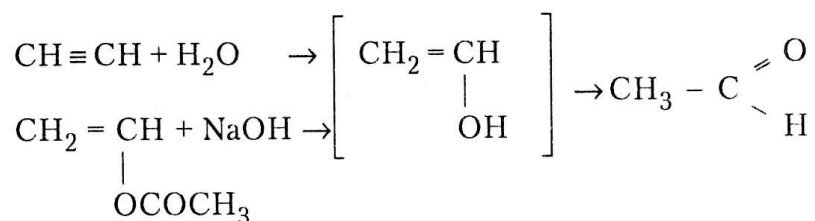
В настоящее время промышленный синтез ПВС осуществляют путем полимераналогичных превращений, в частности, с использованием в качестве исходных полимеров простых и сложных поливиниловых эфиров, таких как ПВА. К основным способам получения ПВС можно отнести различные варианты омыления ПВА в среде спиртов или в воде в присутствии оснований и кислот.



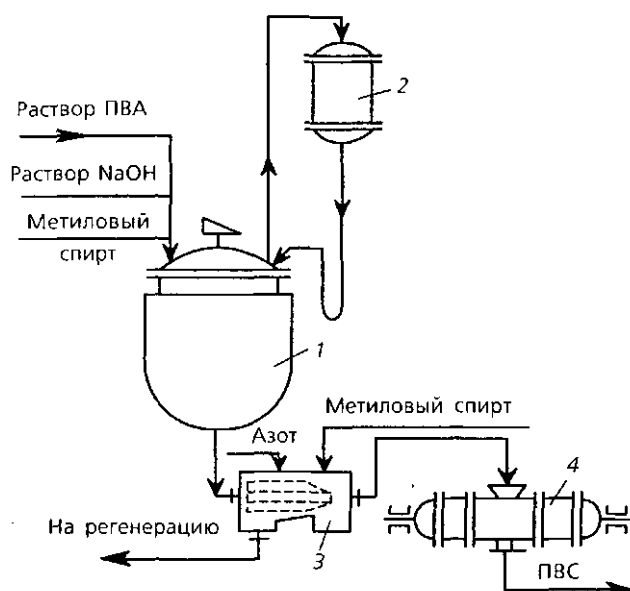
Наиболее распространен каталитический алкоголиз ПВА, протекающий по схеме:



Виниловый спирт в момент получения изомеризуется в ацетальдегид:



Технологический процесс производства ПВС периодическим методом заключается в омылении ПВА, отжиме, промывке и сушке порошка (рис. 5).



**Рис. 5.** Технологическая схема производства ПВС:

1 – реактор омыления; 2 – холодильник; 3 – центрифуга; 4 – сушилка

Раствор ПВА в метаноле (28–33 %) поступает в реактор омыления объемом 20–40 м<sup>3</sup>, снабженный якорно-лопастной мешалкой, рубашкой и обратным холодильником 2. Гидролиз проводится 6–8%-м метанольным раствором гидроксида натрия, который вводится в реактор 1 порциями в несколько приемов. Обычно на 100 моль ПВА добавляют 1,1 моль щелочи. Для лучшего протекания процесса реакцию смесь разбавляют метанолом до модуля ванны 1 : 3,5 или 1 : 3,7.

Гидролиз ПВА проводится при 40–50 °С в течение 3–5 ч до содержания ацетатных групп 1–3 %. По мере омыления ПВА выделяется ПВС в виде порошка, нерастворимого в метаноле. Изменение модуля ванны в первую очередь сказывается на характере порошка ПВС: чем меньше метанола, тем крупнее частицы ПВС. Крупный порошок плохо отмывается от следов щелочи.

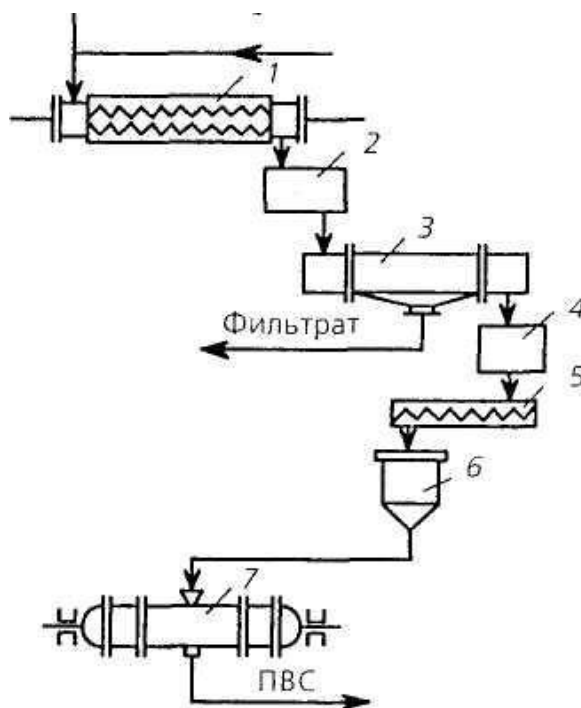
Суспензию ПВС в смеси метанола и образовавшегося метилацетата подают на центрифугу 3 для отделения от жидкой фазы и промывки свежим метанолом. Порошок ПВС направляют в сушилку 4 (например, вакуум-гребковую), где он сушится при 40–55 °С и давлении 0,02–0,03 МПа до



содержания летучих 2–4 %, а затем процеживают и упаковывают. Смесь метанола с метилацетатом поступает на регенерацию.

Порошкообразный ПВХ имеет разнообразное применение, но если он предназначен для переработки в поливинилацетали, его растворяют в воде до отделения от метанола. В реактор, содержащий суспензию ПВХ в смеси метанола и метилацетата, при непрерывном перемешивании и температуре 60–70 °С добавляют порциями воду в таком количестве, чтобы получился 8–10%-й раствор ПВХ в воде. Более летучие растворители (метанол и метилацетат) полностью отгоняют при кипении смеси и затем передают на регенерацию. Водный раствор ПВХ после фильтрования поступает на ацеталирование.

Технологический процесс производства ПВХ непрерывным методом основан на омылении ПВА водным или водно-метанольным раствором щелочи. Он включает следующие стадии: омыление ПВА, дробление, отжим и промывка ПВХ, сушка порошка (рис. 6).



**Рис. 6.** Технологическая схема производства ПВХ непрерывным методом:

1 – двухшнековый аппарат для омыления; 2, 4 – дробилки ножевого типа;

3 – шнековый отжимной аппарат; 5 – шнековый транспортер; 6 – бункер;

7 – вакуум-гребковая сушилка

Раствор ПВА в метаноле (25 %), нагретый до 50 °С, шестеренчатым насосом подается на омыление в горизонтальный двухшнековый аппарат-омылитель 1, снабженный рубашкой для обогрева и шнеками, которые имеют по 18 витков и вращаются навстречу друг другу со скоростью 0,25 об/с. Длина шнеков до 3000 мм, наружным диаметр аппарата 350 мм. В аппарат 1 одновременно подают водно-метанольный раствор (91 % метанола, 6 % воды и 3 % NaOH) в таком количестве, чтобы модуль ванны по ПВА составил 1 : 3,5. Омыление ПВА при 50–60 °С продолжается 1–2 мин. Образующийся ПВС содержит 0,5–1,0 % ацетатных групп. Производительность аппарата – 270 кг/ч.

Суспензия ПВС непрерывно подается в дробилку 2, а затем в шнековый отжимной аппарат 5, фильтрат из которого после дополнительного фильтрования поступает в приемник и далее в аппарат для регенерации метанола. ПВС из отжимного аппарата переводят в дробилку 4, а затем шнековым транспортером 5 в бункер 6. Из него ПВС, содержащий до 60 % летучих веществ, поступает в вакуум-гребковую сушилку 7 и после сушки при 50–60 °С выходит в виде белого порошка с содержанием летучих веществ 2–4 %. После просеивания порошок упаковывается в тару.

Промышленностью выпускается два типа ПВС: полностью гидролизованный, содержащий 0,8–3 % ацетатных групп, и не полностью гидролизованный, содержащий 8–27 % ацетатных групп.

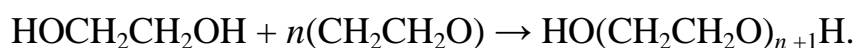
Остаточное содержание ацетатных групп оказывает сильное влияние на растворимость ПВС в холодной воде, на физико-механические и эксплуатационные свойства. ПВС различается также по молекулярной массе, которая изменяется от 10 000 до 100 000. Это проявляется в вязкости его 4%-х водных растворов (6–65 МПа · с). Молекулярная масса ПВС зависит от молекулярной массы ПВА. Изменяя условия полимеризации винилацетата, можно получить как низкомолекулярный, так и высокомолекулярный полимер.

**Экологические проблемы.** Производство ПВХ является огне- и взрывоопасным. Исходные низкомолекулярные продукты – легкогорючие продукты, и их смеси с воздухом взрывоопасны. Кроме того, эти вещества токсичны. Винацетат вызывает раздражение слизистой оболочки глаз и верхних дыхательных путей. Метанол – яд, приводящий к тяжелым отравлениям при приеме внутрь.

### 5.3. Полиэтиленгликоль

Полиэтиленгликоль (ПЭГ, макрогол) — полимер этиленгликоля. В зависимости от средней молекулярной массы полимера он представляет собой вязкую жидкость, гелеобразное или твёрдое вещество. С повышением молекулярной массы понижаются растворимость в воде, давление паров и гигроскопичность. Жидкие полимеры – бесцветны, практически без запаха, очень гигроскопичны, смешиваются с водой и многими органическими растворителями. Благодаря наличию спиртовых групп ПЭГ способен к образованию эфиров; обладают свойствами простых эфиров. Твердый ПЭГ (карбовакс) растворим в воде (50–73 %). Карбовакс химически очень инертен. ПЭГ растворим в бензоле, ацетонитриле,  $CCl_4$ , хлороформе, ДМФА и других органических растворителях, при повышенных температурах – в спиртах, ацетоне, анизоле, диоксане; не растворим в парафинах, гликолях, глицерине. Неограниченно растворим в воде, но выпадает в осадок из водных растворов выше 100 °С, а также при введении неорганических солей.

**Сырое получение ПЭГ.** Синтез ПЭГ осуществляют присоединением расчетного количества окиси этилена к воде, или гликолям в присутствии основных или кислотных катализаторов. Использование гликолей в качестве стартовых веществ предпочтительнее, поскольку это позволяет получить ПЭГ с узким молекулярно-массовым распределением (низкой полидисперсностью), так как разброс длин отдельных цепочек полимера находится в небольшом интервале. Схема реакции при получении ПЭГ:



Полимеризация проходит по ионному (анионному или катионному) механизму. Использование анионной полимеризации более предпочтительно, поскольку позволяет контролировать полидисперсность конечного продукта. Следует отметить, что окись этилена полимеризуется с выделением теплоты, в определенных условиях реакция способна неконтролируемо ускоряться, что может привести к взрыву.

Основной способ синтеза высокомолекулярных полимеров окиси этилена – суспензионная полимеризация. Растущие полимерные макромолекулы необходимо удерживать от коагуляции из суспензии в течение всего периода полимеризации. Процесс катализируется магнием-, алюминий- или кальцийорганическими соединениями в присутствии хелатообразующих веществ для предотвращения агрегации частиц полимера в ходе синтеза.

Катализаторами синтеза низкомолекулярных полиэтиленгликолей являются щелочи NaOH и KOH, а также сода Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Молекулярная масса полимера в этом случае определяется соотношением исходных этиленгликоля и окиси этилена, поскольку полимеризация протекает без обрыва цепи.

**Применение ПЭГ.** ПЭГ находит применение в различных областях:

- связующее твердых ракетных топлив;
- растворитель;
- основа для мазей в медицине и косметике;
- основное действующее вещество препарата Фортранс

(российский аналог — Лавакол);

- криопротектор, основа регуляторов роста растений;
- в качестве пищевой добавки E1521;
- при моделировании подводных извержений: при излиянии ПЭГ в

холодный раствор сахарозы он принимает такие же формы, как застывающая под водой лава. Благодаря этому можно (введя соответствующие поправки) определить условия, в которых появляются различные типы застывшей лавы.

## **6. Экологические аспекты получения, применения и переработки полимеров**

В условиях отечественной полимерной промышленности основными причинами загрязнения окружающей среды являются использование морально и физически устаревшего оборудования; конструктивные недостатки аппаратного и машинного оформления технологических процессов; наличие значительной доли ручного труда.

К наиболее распространенным технологическим причинам загрязнения воздушной среды относятся:

1. Неполная по отношению к регламенту производства конверсия мономеров и потери летучих органических веществ.
2. Выброс в атмосферу примесей и загрязнений, присутствующих в используемом сырье.
3. Недостаточная герметичность оборудования.
4. Испарение летучих продуктов из различных резервуаров и хранилищ.

Определение состава загрязненного воздуха требует использования достаточно сложного оборудования (разнообразные газоанализаторы, а также газовые хроматографы). Основной практический недостаток газовой хроматографии состоит в необходимости отбора проб воздуха и длительности самого процесса анализа его состава. В последнее время все большее применение получают так называемые экспрессные методы анализа, позволяющие получать результаты «на месте», либо непосредственно после взятия пробы. С этой целью чаще других применяются два метода – с помощью реактивных бумаг и с использованием колориметрических трубок.

Первый метод основан на широко распространенном в химической практике эффекте изменения цвета индикаторной бумаги с последующим его сравнением со шкалой стандартов.

Линейно-колориметрический метод основан на получении и измерении длины окрашенной зола внутри прозрачной трубки, заполненной

индикаторным порошком. Длина окрашенной зоны пропорциональна концентрации определяемого продукта. Метод совмещает в себе пробоотбор, пробоподготовку и визуальное детектирование идентифицируемых и количественно определяемых веществ.

*Использование воды в полимерной промышленности.* В производствах пластических масс вода используется главным образом для вспомогательных операций и для производства водных дисперсий полимеров. Вся вода, используемая на полимерных предприятиях, называется сточной, и она либо сбрасывается в водоемы и реки, что крайне нежелательно, либо очищается и возвращается для нового цикла использования. В этом случае должна использоваться замкнутая система водоснабжения. Применение локальных замкнутых систем водоснабжения в конечном счете обеспечивает значительный экономический эффект, поскольку очищает сточные воды лишь от технологически нежелательных примесей, в то время как перед сбросом в водоемы сточные воды очищаются до санитарных норм по всем показателям.

*Основные виды производственных сточных вод:*

- 1) реакционные сточные воды, т. е. образующиеся в результате реакции взаимодействия мономеров;
- 2) водные растворы, образующиеся при выделении полимера из водной суспензии в процессах суспензионной и эмульсионной полимеризации;
- 3) промывные воды, образующиеся при промывке сырья продуктов;
- 4) воды от мойки оборудования, тары, помещений и т. д.

Загрязненные сточные воды большинства производств пластмасс представляют собой сложные системы; содержащие как органические, так и минеральные вещества в растворенном или взвешенном состоянии в виде грубодисперсных и коллоидных частиц полимеров и минеральных компонентов. Высокая устойчивость коллоидных систем в сточных водах обуславливается наличием в них стабилизаторов и эмульсий (сольваторов,

трикальцийфосфата, поверхностно-активных веществ и др.). Кроме веществ, участвующих в технологическом процессе (сырья, основных и побочных продуктов), в сточных водах могут содержаться и посторонние примеси.

В настоящее время наблюдается тенденция использования более безвредных по отношению к окружающей среде и малотоксичных антимикробных добавок. Мышьякосодержажщие вещества и антимикробные добавки на основе тяжелых металлов заменяются веществами на основе серебра и/или цинка, даже если они в результате окисления могут вызвать изменение цвета.

Ожидается увеличение спроса на изделия с антимикробным действием. Антимикробные добавки, которые могут специфически действовать на микроорганизмы-мишени и присутствующие поверхности пластмассы в очень низких концентрациях (такие как *triclosan*, который одобрен для использования в продуктах для ухода за кожей, а недавно получил одобрение использования в качестве непрямой пищевой добавки в Европейском сообществе), увеличат свою долю на рынке за счет вытеснения тех агентов, которые не могут обеспечить подобные параметры.

Другим многообещающим подходом могло бы стать использование нерастворимых антимикробных добавок, которые проявляют незначительную скорость вымывания и могут быть регенерированы. К таким антимикробным добавкам относят полимерные фосфониевые материалы, галогенизированные полистирол-дивинилбензол, сульфонамиды и полимерные W-галамины.

Разработка термически стабильных, эффективных стабилизаторов для высокотемпературных полимеров представляет собой развивающуюся область. Современные пластмассы содержат все большее число различных стабилизаторов, наполнителей армирующих и окрашивающих добавок.

Такие сложные системы требуют специально разработанных решений для конкретных применений, чтобы предотвратить отрицательное воздействие различных компонентов и по возможности усилить

синергетический эффект, улучшающий их действие. Следует учитывать и требования законодательства, касающиеся использования добавок.

Экологические проблемы полимерных технологий связаны прежде всего с утилизацией полимерного сырья и недостаточным использованием вторичного сырья. Резко возросшие во всем мире за последние годы требования к охране окружающей среды и экономии электроэнергии остро поставили очень важный для химической промышленности вопрос об утилизации химических отходов. При этом изменились представления об экономичности тех или иных решений. Например, сжигание отходов еще совсем недавно считалось чуть ли не наиболее приемлемым выходом из положения, и проектировщики обычно закладывали в проекты установки для сжигания отходов. Однако если учесть, что на сжигание нужно расходовать энергию, и вместо жидких или твердых отходов появляются нежелательные продукты сгорания, то этот способ явно малоэффективен. Утилизация «отработанных полимеров» привела к созданию новых технологий и поиску разумного использования вторичного сырья. Не только экологи, но и экономисты всерьез задумались над данной проблемой. А ведь так редко вопросы бизнеса и экологии имеют схожие ответы. Однако есть недостатки и в современных новых технологиях.

Развитие нанотехнологий за последнее время очень быстрыми темпами привело как к достижению больших успехов в различных областях науки и техники, так и породило ряд проблем. Ученым в этой области понятно, что близок тот день, когда гораздо большую угрозу будет представлять «нанооружие», нежели ядерное. И полимеры очень активно используются при создании нанотехнологий.



## Библиографический список

1. Антонова В.С., Осовская И.И. Аддитивные технологии: учебное пособие / ВШТЭ СПбГУПТД. – СПб., 2017. – 32 с.
2. Артеменко С.Е., Панова Л.Г. Связующие для полимерных композиционных материалов: учебное пособие. – Саратов: СГТУ, 1994. – 98 с.
3. Булкина А.М., Осовская И.И. От нефтепродуктов к полимерам: учебное пособие / ВШТЭ СПбГУПТД. – СПб., 2018. – 43 с.
4. Горбачев С.А., Осовская И.И., Химич Н.Н. Наноматериалы – продукты нанотехнологий: учебное пособие / ВШТЭ СПбГУПТД. – СПб., 2018. – 30 с.
5. Громов С.П. Фотохромные свойства органических молекул: учебное пособие. – М., 2008. – 147 с.
6. Гудимов М.М., Перов Б.В. Органическое стекло. – М.: Химия, 1981. – 223 с.
7. Катаев В.М. Справочник по пластическим массам. – Изд. 2-е. – М., 1975. – Т. 1.– 448 с.
8. Кноп А., Шейб В. Фенольные смолы и материалы на их основе / – М.: Химия, 1983. – 312 с.
9. Ковылин Р.С. Формирование оптических и пористых полимеров с функционализированной поверхностью методом фотополимеризации. дис. ... канд. хим. наук – Нижний Новгород, 2015. – 166 с.
10. Крыжановский В.К., Кербер М.А., Бурлов В.В., Паниматченко А.Д. Производство изделий из полимерных материалов. – СПб.: Профессия, 2004. – 464 с.
11. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. – М.: Энергия, 1973. – 212 с.
12. Линдеман М. Полимеризация виниловых мономеров / пер. с англ. – М., 1973. – 315 с.

13. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполненных полимеров. – М.: Энергия, 1973. – 236 с.
14. Наполнители для полимерных композиционных материалов: справочное пособие / пер. с англ. под ред. Л.Г. Бабаевского. – М.: Химия, 1986. – 726 с.
15. Николаев А.Ф. Технология пластических масс. – Л.: Химия, 1977. – 280 с.
16. Основы технологии переработки пластмасс / под ред. В.Н. Кулезнева, В.К.Гусева. – М.: Химия, 1995. – 526 с.
17. Осовская И.И., Горбунова М.А. Идентификация полимеров: методические указания к выполнению лабораторных работ / ВШТЭ СПбГУПТД. – СПб., 2016. – 16 с.
18. Осовская И.И., Смирнова А.В., Лейман В.И. Сравнительная оценка эффективности различных матриц для получения фотохромных композиций // Хим. волокна 2018. № 5. С. 105–110.
19. Осовская И.И., Смирнова А.В., Хамитова Г.Ю. Растворы полимеров: учебное пособие / ВШТЭ СПбГУПТД. – СПб., 2017. – 32 с.
20. Панова Л.Г. Наполнители для полимерных композиционных материалов: учебное пособие. – Саратов: Сарат. гос. техн. ун-т, 2010. – 68 с.
21. Роговин З.А. Основы и технологии химических волокон. – Изд. 4-е, перераб. и доп. – М.: Химия, 1974. Т. 2. – 344 с.
22. Розенберг М.Э. Полимеры на основе винилацетата. – Л.: Химия, 1983. – 176 с.
23. Савельянов В.П. Общая химическая технология полимеров. – СПб.: Профессия, 2000. – 272 с.
24. Сафонов В.В. Фотохимия полимеров и красителей. – СПб.: Научные основы и технологии, 2014. – 296 с.
25. Серова В.Н. Оптические и другие материалы на основе прозрачных полимеров: монография. – СПб: Научные основы и технологии, 2011. – 471 с.

26. Справочник технолога-оптика / под ред. М.А. Окатова. – 2-е изд., перераб. и доп. – СПб.: Политехника, 2004. – 380 с.
27. Технология полимерных материалов / под ред. В.К. Крыжановского. – СПб.: Профессия, 2008. – 533 с.
28. Уайт Дж., Чой Д. Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины. – СПб.: Профессия, 2007. – 250 с.
29. Физика и химия материалов и технологических процессов: метод. указания по выполнению курсовой работы / А.П. Кондратов, Г.Н. Журавлева. – М.: МГУП имени Ивана Федорова, 2016. – 52 с.
30. Физика. Большой энциклопедический словарь / гл. ред. А.М. Прохоров. – 4-е изд. – М.: Большая российская энциклопедия, 1999. – 503 с.
31. Шепурев Э.И. Оптические свойства стеклообразных органических полимеров // Оптико-механич. промышленность. – 1986. – № 1. – С. 51–55.
32. Энциклопедия полимеров. Т. 1–2. – М., 1972–1974.

# ПРИЛОЖЕНИЕ

## Растворимость полимеров

*Параметры растворимости Хансена.* Каждое вещество имеет три параметра растворимости: составляющая дисперсионного взаимодействия  $dD$ , составляющая полярного взаимодействия  $dP$ , составляющая взаимодействия водородных связей  $dH$  (рис. П.1). Эти данные наносим на оси координат. По этим точкам строится конечная точка радиус-вектора. Предположим, что есть вещество со следующими параметрами:  $dP = 10$ ,  $dD = 5$ ,  $dH = 7$ . На оси  $dP$  откладываем параметр  $dP = 10$ . Получаем точку, от которой проводим прямую, параллельную оси  $dD$ , и откладываем на этой прямой параметр  $dD = 5$ . Получаем точку, от которой проводим прямую, параллельную оси  $dH$ , и откладываем на этой прямой параметр  $dH = 7$ . Таким образом получаем конечную точку радиус-вектора (HSP). Существует математическая связь параметров растворимости Хансена и Гильдебранда, из которой можно рассчитать длину радиус-вектора (жирная линия на рис. П.1).

$$HSP^2 = dD^2 + dP^2 + dH^2.$$

Пример:  $dP = 10$ ,  $dD = 5$ ,  $dH = 7$ .

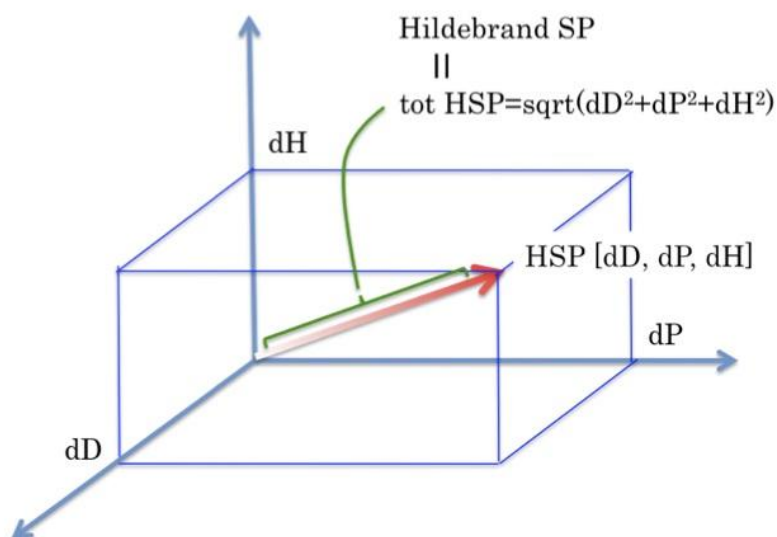
Из этого уравнения находим HSP – параметр растворимости Гильденбранда:

$$HSP^2 = 100 + 25 + 49 = 174.$$

$$HSP = 13,19.$$

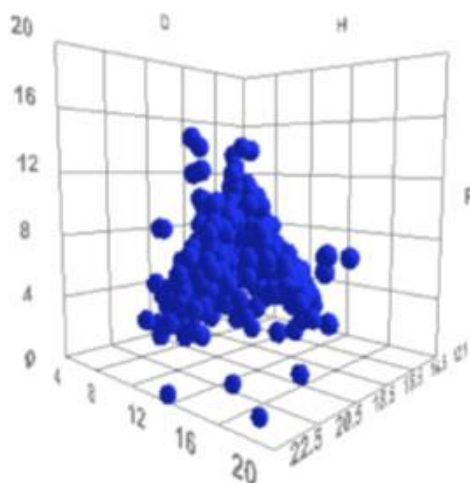
Параметры растворимости Хансена (HSP) включают в себя параметр растворимости Гильденбранда.

Часто параметр растворимости Гильденбранда одинаков для многих веществ, в том числе и растворителей. В то время как параметры растворимости Хансена для всех веществ разные. На рис. П.2 показано, что отобранные соединения имеют одинаковый параметр растворимости Гильденбранда – 19, но разные параметры Хансена, т. е. разные направления векторов.



**Рис. П.1.** Параметры растворимости по Хансену

Некоторые соединения характеризуются большой составляющей дисперсионного взаимодействия  $dD$  и малыми составляющими полярного  $dP$  и взаимодействия водородных связей  $dH$ ; некоторые – большими  $dD$  и  $dH$ ; другие – большим  $dP$ . Но длины радиус-векторов (расстояние от точки начала координат  $[0, 0, 0]$ ) почти одинаковы для всех и равны 19. С точки зрения параметров растворимости Хансена, эти соединения имеют различную растворимость. Когда утверждаем «подобное растворяется в подобном», под «подобным» подразумеваем «близкое к точке HSP».



**Рис. П.2.** Параметры растворимости Хансена и Гильденбранда

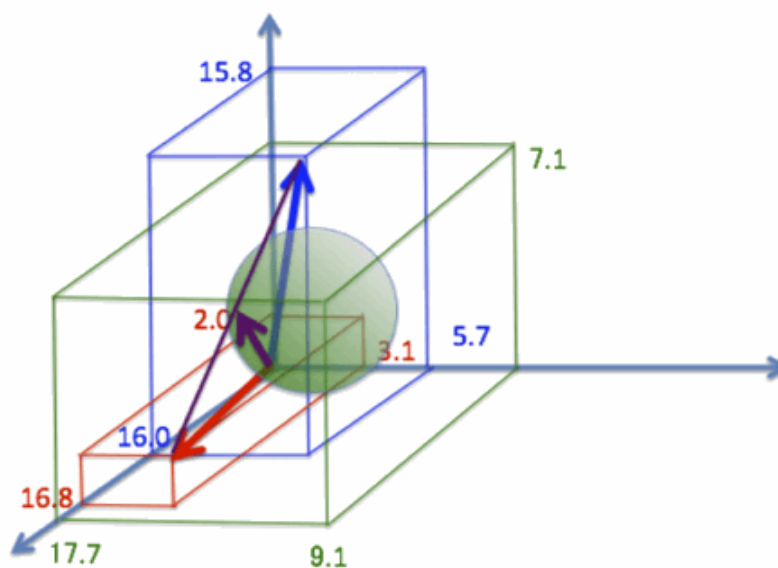
Используя «справочник полимеров» (табл. П.1), можно найти информацию о растворимости или нерастворимости того или иного

соединения. Например, растворители поливинилхлорида (ПВХ) заносим в таблицу с цифрой 1, а вещества, не растворяющие ПВХ – с цифрой 0.

**Таблица П.1.** Параметры растворимости

<b>Название</b>	<b>dD</b>	<b>dP</b>	<b>dH</b>
Хлорбензол	19	4,3	2
Циклогексанон	17,8	8,4	5,1
Циклопентанон	17,9	11,9	5,2
ДМФА	17,4	13,7	11,3
ДМСО	18,4	16,4	10,2
Метилэтилкетон	16	9	5,1
Нитробензол	20	10,6	3,1
ТГФ	16,8	5,7	8
1,2-дихлорбензол	19,2	6,3	3,3
Диизопропилкетон	15,6	6,7	4,1
Диоксан	17,5	1,8	9
Этиленхлорид	18	7,4	4,1
Изофорон	17	8	5
Мезитилоксид	16,4	7,2	5
Толуол	18	1,4	2
Ацетон (SW)	15,5	10,4	7
Ацетангидрид (SW)	16	11,7	10,2
EtOH	15,8	8,8	19,4
Анилин (SW)	20,1	5,8	11,2
Сероуглерод	20,2	5,8	0,6
Уксусная кислота	14,5	8	13,5
Этилацетат	15,8	5,3	7,2
Гексан	14,9	0	0

HSP подходит для многокомпонентных систем. Смеси растворителей представляют трудности для изучения для других теорий растворимости. В HSP смесь растворителей учитывается простым «сложением радиус-векторов». Существует множество примеров, когда два «нерастворителя» в смеси образуют хороший растворитель. Например, ПММА [17,7; 9,1; 7,1] (зеленый) нерастворим в бутаноле [16,0; 5,7; 15,8] (синий) и диэтилсульфиде [16,8; 3,1; 2,0] (красный). Видно, что синий и красный векторы расположены довольно далеко от центра зеленой сферы. Но смесь бутанола и диэтилсульфида в соотношении 50 : 50 при сложении с учетом концентраций дает новый вектор – фиолетовый [16,4; 4,4; 8,8], который очень близок к центру зеленой сферы, и вот эта смесь уже растворяет ПММА. Это явилось одним из первых доказательств теории HSP, а также весьма весомым доводом в пользу использования именно этой теории.



**Рис. П.3.** Параметры растворимости Хансена и Гильденбранда смеси полимеров

***Пример параметров растворимости Хансена для полистирола.***

Полистирол легко растворяется в собственном мономере, ароматических и хлорированных углеводородах, сложных эфирах, ацетоне; не растворяется в низших спиртах, алифатических углеводородах, фенолах, простых эфирах.

Составим таблицу параметров растворимости Хансена для растворителей и нерастворителей полистирола (табл. П.2). Также можно внести в нее несколько их смесей.

**Таблица П.2.** Параметры растворимости Хансена для полистирола

<b>Название</b>	<b>dD</b>	<b>dP</b>	<b>dH</b>
Полистирол	17,5	6,1	4,1
<b>Растворители и нерастворители:</b>			
Бензол	18,42	1,02	2,86
Толуол	17,99	1,43	2,04
Гексан	14,77	0	0
Ацетон	15,46	10,4	6,9
Метилэтилкетон (МЭК)	15,85	9	5,1
Диэтиловый эфир	14,38	2,9	5,1
Этилацетат	15,18	5,3	9,2
Бутилацетат	15,65	3,7	6,3
Хлороформ	17,64	3,0	4,24
Четыреххлористый углерод (ЧХУ)	17,64	0	0
<b>Смеси:</b>			
Ацетон/ЧХУ	16,55	5,2	3,45
Толуол/МЭК	16,92	5,215	3,57
Гексан/Этилацетат	14,975	2,65	4,6
МЭК/Хлороформ	16,745	6,0	4,67
Бензол/Бутилацетат	17,035	2,36	4,58



## Тесты и кейсы для проверки знаний

### Тесты

1. *Что подсказывают Вам источники информации для ответа на вопрос: «Зачем бронезилеты покрывают аморфным полимером?»*

- а) чтобы было теплее
- б) чтобы при попадании пули подложка отрелаксировала
- в) чтобы жилет был прочнее
- г) иное

*Ответ: б*

2. *Как отличить кристаллический полимер от аморфного?*

- а) визуально
- б) по шероховатости поверхности
- в) взаимодействие с водой
- г) отличить невозможно

3. *В каком физическом состоянии находится полистирол при комнатной температуре?*

- а) в высокоэластичном
- б) в стеклообразном
- в) вязкотекучем
- г) в ином

4. *Как снизить вредность производства при применении эпоксидной смолы?*

- а) внедрение непрерывного процесса производства
- б) заменить эпоксидную смолу
- в) работать в противогазах
- г) работать в спец. одежде

5. *Технологической причиной загрязнения воздушной среды при производстве фенолформальдегидной смолы является:*

- а) низкая квалификация инженера по технике безопасности
- б) плохие погодные условия
- в) небезопасное хранение фенола и формальдегида
- г) иное

6. *Как остановить реакцию полимеризации при аварийной ситуации?*

- а) добавить ингибитор
- б) извлечь катализатор из реакционной среды
- в) остановить реактор
- г) прекратить подачу различных добавок

7. *Технологической причиной аварийной ситуации (загрязнения воздушной среды при производстве полимера) не является:*

- а) неполная конверсия мономера
- б) недостаточная герметичность оборудования
- в) испарение летучих продуктов из различных резервуаров и хранилищ

г) внедрение экспресс-методов с использованием индикаторных бумаг

8. *Какое физическое состояние не может быть для каучуков?*

- а) стеклообразное
- б) высокоэластическое
- в) вязкотекучее
- г) иное

9. *Какое вещество необходимо добавить в композицию краски, чтобы повысить твердость покрытия?*

- а) наполнитель
- б) пластификатор
- в) поверхностно-активное вещество
- г) коалесцент

10. *Как понизить температуру стеклования полимера?*

- а) осуществить прививку с высокомолекулярным полимером
- б) невозможно
- в) смешать два полярных полимера
- г) взять полимер с заместителем небольшого размера

11. *Посредством чего возможна переработка терморезистивов?*

- а) экструзии
- б) каландрирования
- в) прессования
- г) иное

12. *Какие факторы можно не учитывать при производстве литевых форм для получения изделий из пластмасс?*

- а) техническое обслуживание
- б) термостатирование
- в) усадку
- г) иное

13. *Что Вы предложите в качестве альтернативного способа переработки отходов?*

- а) эффективное сжигание
- б) захоронение отходов
- в) хранение вдали от населенного пункта
- г) иное

14. *Самый распространенный метод переработки отходов полиэтилентерефталата:*

- а) пиролиз
- б) расщепление с помощью метанола
- в) сжигание
- г) механический рециклинг

15. *Введением каких веществ можно снизить слипание полиолефиновых пленок при хранении рулонов?*

- а) кремнезема

- б) льняного масла
  - в) глицерина
  - г) пшеничной муки
16. *Что не является вторичной переработкой пластмасс?*
- а) технология механического рециклинга
  - б) получение энергии
  - в) получение функциональных добавок
  - г) технология химической переработки
17. *Что не происходит при старении изделий из полистирола?*
- а) уменьшение прозрачности
  - б) не меняется химическое строение
  - в) повышение хрупкости
  - г) изменение цвета
18. *Что такое АБС – пластик?*
- а) сополимер акриламида, бутадиена, стирола
  - б) сополимер акриламида бутадиена, природной смолы
  - в) сополимер акрилонитрила бутадиена, стирола
  - г) сополимер акрилонитрила, бутилена и стирола
19. *Мономер – это:*
- а) участок цепи макромолекулы
  - б) низкомолекулярное вещество, из которого синтезируют полимер
  - в) многократно повторяющаяся в макромолекуле группа атомов
  - г) атомы в макромолекуле
20. *Для полимеров, полученных реакцией полимеризации, мономер и структурное звено имеют:*
- а) одинаковое строение
  - б) одинаковые состав и строение
  - в) одинаковый состав
  - г) разный состав
21. *Аморфное состояние полимера характеризуется:*
- а) вязкостью
  - б) отсутствием упорядоченности макромолекул
  - в) изменением молекулярной массы
  - г) большой молекулярной массой
22. *Основу натуральных хлопковых тканей составляет:*
- а) белок
  - б) амилоза
  - в) целлюлоза
  - г) амилопектин
23. *Исходным веществом для получения капрона является:*
- а) *E*-капролактам
  - б) *E*-аминокапроновая кислота
  - в) капроновая кислота
  - г) шелк

24. В результате вулканизации каучука:
- рвутся молекулы полимера
  - между мономерами образуются мостики из атомов серы
  - между полимерами образуются мостики из атомов серы
  - между полимерами образуются мостики из атомов углерода
25. Как называется реакция, протекающая при нагревании каучука с серой, в ходе которой атомы серы образуют дисульфидные мостики S-S?
- поликонденсация
  - гидратация
  - вулканизация
  - полимеризация
26. Предложите метод анализа для определения строения при наличии малого количества образца:
- микроскопия
  - рентгеновский анализ
  - масс-спектрометрия
  - термомеханический анализ
27. Полимеры нельзя перегнать, так как:
- невозможно создать температуру, достаточную для перехода полимеров в газообразное состояние
  - при температуре, необходимой для перегонки полимера, происходит его химическое разложение
  - полимеры не переходят в жидкое состояние
  - полимеры имеют большую молекулярную массу
28. Полимеры не имеют определенной точки плавления, потому что:
- степень полимеризации полимера колеблется в определенном интервале, а значит, сила, способная нарушить взаимодействие между этими макромолекулами, переменна
  - макромолекулы полимера неодинаковы по ширине
  - невозможно точно определить точку плавления
  - полимеры имеют большую молекулярную массу
29. Широкое применение полимеров обусловлено сочетанием:
- легкости, химической стойкости и высокой механической прочности
  - растворимости, легкости, термостойкости
  - пластичности, термостойкости, растворимости
  - легкости и доступности
30. Исходными веществами для получения волокна лавсан являются:
- этилен и терефталевая кислота
  - терефталевая кислота и диэтиловый эфир
  - терефталевая кислота и этиленгликоль
  - иное
31. Какой метод не используется для производства пластмасс?
- экструзия

- б) вакуумное формование
  - в) литье под давлением
  - г) волочение
32. *Что такое экструзия?*
- а) метод получения изделий из полимерных материалов путем продавливания расплава материала через формующее отверстие в экструдере
  - б) метод получения изделий из полимерных материалов путем продувки материала через фильера
  - в) метод получения изделий из полимерных материалов путем горячего прессования
  - г) метод получения изделий из полимерных материалов в виде таблеток
33. *Радикальной полимеризацией можно получить экологически чистый продукт:*
- а) лавсан
  - б) поликарбонат
  - в) полиуретан
  - г) тефлон
34. *Что является пластификатором в рецептуре лакокрасочной композиции*
- а) перосульфат калия
  - б) перекись бензоила
  - в) дибутилфталат
  - г) сульфат калия
35. *Что является гидродинамической характеристикой полимера?*
- а) плотность
  - б) скорость набухания
  - в) вязкость
  - г) скорость растворения
36. *Что такое гибкость макромолекулы полимера?*
- а) способность полимера переходить из одного физического состояния в другое
  - б) эластичность полимера
  - в) способность макромолекулы менять свою конформацию
  - г) способность полимера к обратимым деформациям
37. *Поликонденсация мономера возможна, если:*
- а) мономер имеет только одну функциональную группу
  - б) мономер имеет не менее двух функциональных групп
  - в) не имеет функциональных групп
  - г) не имеет двойных связей
38. *Что не является аморфным полимером?*
- а) полиакриламид
  - б) полистирол
  - в) полиэтилен

- г) поливинилацетат
39. Почему полиэтилен высокого давления имеет низкую плотность?
- становится аморфным
  - становится разветвленным
  - становится эластичным
  - становится вязкотекучим
40. Почему полимер разлагается, а не кипит?
- имеет прочные химические связи
  - имеет слабые межмолекулярные связи
  - прочность межмолекулярных связей больше прочности химических связей
  - прочность химических связей больше прочности межмолекулярных связей
41. Почему целлюлоза не растворяется в воде?
- имеет большую полидисперсность
  - высокое содержание примесей
  - сильное межмолекулярное взаимодействие
  - при нормальных условиях имеет стеклообразное состояние
42. Физическое состояние полимера это:
- кристаллическое состояние
  - мезаморфное состояние
  - вязкотекучее состояние
  - аморфное состояние
43. Что такое инициатор радикальной полимеризации?
- вещество, легко распадающееся на ионы
  - вещество, легко распадающееся на радикалы
  - вещество, взаимодействующее с полимером
  - иное
44. Для высокоэластического состояния характерно движение:
- атомов
  - атомов и сегментов
  - сегментов и макромолекул
  - атомов и макромолекул
45. Для стеклообразного состояния характерно движение:
- атомов
  - атомов и сегментов
  - сегментов и макромолекул
  - атомов и макромолекул
46. Какие характеристики растворов полимера исследуют при помощи тензиометра?
- вязкость
  - растворимость
  - температуру
  - давление

47. *Каким сайтом Вы воспользуетесь, чтобы найти патент РФ?*
- а) diss.ru
  - б) www.espasent.ru
  - в) www.fips.ru
  - г) www.elibrary.ru
48. *Для создания новых смесей полимеров необходимо учитывать:*
- а) молекулярную массу
  - б) состав первого компонента
  - в) присутствие третьего компонента
  - г) температуру смешения
49. *Технологически совместимость материалов в полимерных смесях достигается путем:*
- а) снижения температуры стеклования обоих полимеров
  - б) подбора полимеров с разной молекулярной массой
  - в) введением в систему компатибилизаторов
  - г) путем использования современного оборудования
50. *Что является проверкой оборудования?*
- а) соответствие точности работы оборудования установленным метрологическим требованиям
  - б) подготовка технологического оборудования и технологической оснастки к выполнению технологической операции
  - в) регулирование параметров машины, прибора, устройства в связи с изменением режима их работы в период эксплуатации
  - г) иное
51. *Что является настройкой оборудования?*
- а) соответствие точности работы оборудования установленным метрологическим требованиям
  - б) подготовка технологического оборудования и технологической оснастки к выполнению технологической операции
  - в) регулирование параметров машины, прибора, устройства в связи с изменением режима их работы в период эксплуатации
  - г) иное
52. *Какие реактивы и приборы необходимы для получения поливинилового спирта?*
- а) раствор гидроксида натрия
  - б) вода
  - в) электрическая плита
  - г) иное
53. *Какие реактивы не нужны для получения фенолформальдегидной смолы?*
- а) фенол
  - б) формальдегид
  - в) аммиак
  - г) фтоланы

54. *Методы очистки химических реактивов:*
- а) ректификация
  - б) коагуляция
  - в) центрифугирование
  - г) фракционирование
55. *Техническая документация – это:*
- а) описание и регламент технологического процесса
  - б) финансовый документ
  - в) линейка обслуживания
  - г) иное
56. *Что такое сертификация продукции?*
- а) деятельность по установлению правил выполнения продукции
  - б) процедура подтверждения качества продукции, соответствующие установленным требованиям ТУ
  - в) методики выполнения и испытания продукции
  - г) сроки выполнения продукции
57. *Методы определения критериев оценки взаимодействия полимер-растворитель, основанные на тепловых эффектах:*
- а) ИК-спектроскопия
  - б) ДСК
  - в) рентгеноструктурный анализ
  - г) ЯМР – спектроскопия
58. *Основным требованием к полимерсодержащим материалам и мебели является:*
- а) химические вещества I класса опасности не должны выделяться в воздух
  - б) выделение химических веществ I класса опасности не должно превышать ПДК
  - в) запрещено выделение фенола
  - г) выделение фенола не должно превышать ПДК
59. *Каким методом нельзя определить молекулярную массу полимера?*
- а) гель-проникающая хроматография
  - б) вязкозиметрия
  - в) потенциометрический
  - г) осмометрический
60. *С помощью какого прибора можно точнее всего определить показатель преломления?*
- а) рефрактометр
  - б) интерферометр
  - в) поляриметр
  - г) турбидиметр
61. *Фактор формирования конкурентоспособности продукции:*
- а) показатели качества товара, определяемые действующими стандартами



- б) технологические показатели
  - в) сырьевые показатели
  - г) технические показатели
62. *Достижению необходимого уровня конкурентоспособности способствует:*
- а) снижение издержек производства
  - б) снижение прибыли предприятия
  - в) увеличение стоимости продукции
  - г) увеличение себестоимости продукции
63. *Лучший способ использования отходов полимеров на предприятии:*
- а) организация малого предприятия для получения продукта из отходов
  - б) проведение захоронения отходов
  - в) сжигание отходов
  - г) складирование отходов для их переработки с целью получения прибыли
64. *Для общей оценки антимикробного вещества важна минимальная ингибирующая концентрация (МИК) вещества, позволяющая затормозить рост микроорганизмов, которую определяют с помощью:*
- а) метода серийных разведений в жидких средах
  - б) метода спектроскопии
  - в) под микроскопом
  - г) иное
65. *Что способствует самообразованию?*
- а) анализ научной литературы
  - б) умение работать на компьютере
  - в) приобретение знаний с помощью преподавателя
  - г) приобретение знаний с помощью друга

## Кейсы

1. *Трубы из какого материала обладают рядом преимуществ?*
  - а) железа
  - б) алюминия
  - в) полимера
  - г) стекла
2. *Самые главные преимущества металлов по сравнению с полимерами:*
  - а) низкая плотность
  - б) пожаробезопасность
  - в) дешевизна
  - г) хорошие диэлектрические свойства
3. *Получение поливинилового спирта осуществляется путем:*
  - а) полимеризации винилового спирта
  - б) путем химических превращений поливинилацетата
  - в) полимеризацией этилена с этанолом
  - г) полимеризацией этана с этанолом
4. *Как предотвратить быструю деструкцию водноэмульсионной краски?*
  - а) вводят наночастицы серебра
  - б) в композицию таких красок вводят биологически активные вещества
  - в) вводят некоторые наполнители
  - г) вводят антифоги
5. *Преимуществом литьевого прессования по сравнению с обычным прессованием не является:*
  - а) небольшой расход материала
  - б) быстрое отверждение
  - в) точнее соблюдаются размеры изделия
  - г) сложность конструкции пресс-формы
6. *Какие факторы необходимо учитывать при изыскании способа рециклинга изделия из полистирола?*
  - а) изменение свойств изделия
  - б) форму изделия
  - в) цвет изделия
  - г) загрязненность изделия
7. *Как утилизировать полимер «вечного использования»?*
  - а) пиролиз
  - б) сжигание без извлечения энергии
  - в) захоронение
  - г) вторичное использование
8. *Какие факторы необходимо учитывать при совершенствовании получения клея из полимера и снижении причин брака?*
  - а) механические свойства материала
  - б) размер склеиваемых полимерных заготовок
  - в) среднюю степень полимеризации полимера

- г) адгезионную способность
9. Как предупредить брак, связанный с термостойкостью полиэтилена, изменяя число заместителей?
- а) снизить
  - б) повысить
  - в) не изменить
  - г) иное
10. Назовите материал, изготовленный из высокомолекулярных органических соединений, обладающий пластичностью и способный при определенных условиях приобретать заданную форму?
- а) эбонит
  - б) каучук
  - в) пластмасса
  - г) резина
11. Назовите метод исследования высокомолекулярных соединений для определения их состава:
- а) спектрофотометрия
  - б) метод ядерного магнитного резонанса
  - в) потенциометрия
  - г) турбидиметрия
12. Предложите способ получения объемной пряжи:
- а) использовать полиакриламид
  - б) смешать с другим полимером
  - в) использовать фильеру с очень тонкими отверстиями
  - г) использовать фильеру с фигурными отверстиями, например, в форме серпа
13. Какой документ определяет периодичность профилактического осмотра оборудования?
- а) технический регламент
  - б) ГОСТ на аппарат
  - в) устав предприятия
  - г) технологическая инструкция
14. Какой химически стойкий материал Вы порекомендуете заказчику?
- а) керамику
  - б) металл
  - в) тефлон
  - г) дерево
15. Как можно увеличить скорость радикальной полимеризации получения полимера?
- а) увеличить температуру и снизить концентрацию инициатора
  - б) увеличить температуру и концентрацию инициатора
  - в) снизить температуру и увеличить концентрацию инициатора
  - г) иное

16. *Обоснованность производства сополимерных каучуков:*
- а) снизить себестоимость каучуков
  - б) повысить экологическую безопасность
  - в) улучшить качество резины
  - г) упростить технологический режим производства
17. *Как снизить температуру стеклования синтетического полимера?*
- а) взять 2 полярных полимера
  - б) взять 2 неполярных полимера
  - в) взять 1 полярный и 1 неполярный полимер
  - г) измельчить полимер
18. *Необходимое количество инициатора (перекиси бензоила) при получении эмульсионного полистирола:*
- а) 5 % от массы полимера
  - б) 1 % от массы полимера
  - в) 0,5 % от массы полимера
  - г) 0,01 % от массы полимера
19. *Предварительный этап работы команды исполнителей при решении организации технологического решения улучшения качества полимера:*
- а) эмпирические опыты
  - б) сбор установки
  - в) поиск научно-технической информации
  - г) приобретение оборудования
20. *Отрицательный аспект бурного развития нанотехнологий:*
- а) получение новых свойств материала
  - б) возможность создания nanoоружия
  - в) экономия сырья
  - г) решение экологических проблем
21. *Как предотвратить чрезвычайную ситуацию при хранении фенола и формальдегида - реагентов для получения смолы?*
- а) хранить фенол и формальдегид в железной таре
  - б) хранить фенол и формальдегид в специальном помещении в герметичных емкостях
  - в) хранить фенол и формальдегид в цехе получения смолы
  - г) требования к хранению фенола и формальдегида не предусматриваются
22. *Новейшая технология для получения хлоркаучука заключается:*
- а) в использовании четыреххлористого водорода в качестве растворителя
  - б) в хлорировании в латексе
  - в) в использовании гексана в качестве растворителя
  - г) в использовании УФ-инициирования для увеличения скорости реакции
23. *Как снизить влияние мономеров при производстве полимеров на безопасность жизнедеятельности?*

- а) соблюдать условия хранения мономеров
  - б) хранить отдельно мономеры и ингибиторы
  - в) хранить в помещении мономеры и органические жидкости
  - г) иное
24. *Какие факторы необходимо учитывать при получении клея?*
- а) механические свойства материала
  - б) размер склеиваемых полимерных заготовок
  - в) среднюю степень полимеризации полимера
  - г) адгезионную способность
25. *Способ усовершенствования экструдера для переработки полимерной пленки:*
- а) сделать загрузочный бункер с вращающим валом
  - б) увеличить скорость подачи пленки в экструдер
  - в) увеличить температуру в рубашке экструдера
  - г) заменить шланги
26. *Как из полимерных пленок получить наноразмерные мембраны:*
- а) обработать кислотой
  - б) проводить растяжение пленки в адсорбционно-активной жидкости
  - в) обработать ферментом
  - г) с помощью специального оборудования
27. *Способ повышения эффективности утилизации упаковочных полимерных материалов:*
- а) производство биоразлагаемых полимеров
  - б) сжигание
  - в) производство полимеров по принципу «бутылка в бутылке»
  - г) сокращение полимерного производства
28. *Способ улучшения потребительских свойств вспененного полиэтилена (плотности пены, размера ячеек и т. д.):*
- а) использовать в качестве нуклеатора древесную муку
  - б) использовать полиэтилен другой плотности
  - в) использовать специальное оборудование
  - г) увеличить температуру
29. *Способ модификации дисперсий эластомеров, повышающий качество полимерной пленки:*
- а) использование водорастворимых олигомерных добавок (фенолформальдегидные, кремнийорганические)
  - б) применение полимерных добавок
  - в) применение серной кислоты
  - г) применение соляной кислоты
30. *Проанализируйте способность представленного полимерного материала (с расчетом коэффициента растекания) смачиваться водой, если  $\sigma_{\text{воды}} = 73 \text{ мН/м}$ ,  $\sigma_{\text{крит мат}} = 25 \text{ мН/м}$ :*
- а) поверхность гидрофобная

- б) поверхность гидрофильная
- в) поверхность парафинная
- г) поверхность полярная

31. *Главным, определяющим конкурентоспособность новой технологии получения продукта, является:*

- а) цена продукта
- б) качество продукта
- в) компромисс цены и качества
- г) иное

32. *Что необходимо добавить при производстве пластиковых окон для увеличения срока их эксплуатации?*

- а) светостабилизаторы
- б) антифоги и светостабилизаторы
- в) светостабилизаторы и антиоксиданты
- г) антиоксиданты

33. *Завод «Пларус» работает по переработке пластмасс и пластиковых отходов, первый в России начавший применять уникальную технологию bottle-to-bottle. Какое сырье используется на данном производстве?*

- а) все пластиковые отходы
- б) все виды пластиковых бутылок
- в) пластиковые сырье низкой плотности
- г) иное

Учебное издание

Ираида Ивановна Осовская  
Анастасия Алексеевна Новикова

**ТЕРМОПЛАСТЫ**  
**НОВЕЙШИЕ ДОСТИЖЕНИЯ**  
**В ТЕХНОЛОГИИ И ПЕРЕРАБОТКЕ**  
**ПОЛИМЕРОВ**

**Кейсы и тесты**

Учебное пособие

Редактор и техн. редактор Л.Я. Титова

Темплан 2019, поз. 8

---

Подп. к печати 22.04.2019 . Формат 60×84/16. Бумага тип №1.

Печать офсетная. Объем 8,75 печ. л.; 8,75 уч. изд.л.

Изд. № 8. Тираж 25 экз. Цена «С». Заказ

---

Ризограф Высшей школы технологии и энергетики СПбГУПТД, 198095,  
Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4.