

54  
ГІД

3

УДК 541.6  
ББК 24.7  
Г 44

1527042 Хім. каб

Г 44

Ю.П.Гетьманчук

Полімерна хімія (Ч.3. Поліконденсація):  
Підручник. - К.: Видавничо-поліграфічний центр  
"Київський університет", 2002. - 168 с.

ISBN 966-594-109 - загальний  
ISBN 966-594-166-2 - Ч.3

**Рецензенти:**

**В.Г.Сиромятников**, *д-р хім. наук, проф., завідувачий кафедрою високомолекулярних сполук Київського національного університету імені Тараса Шевченка,*  
**В.В.Шевченко**, *д-р хім. наук, проф., завідувачий відділом стійкості полімерів Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України*

*Подано в розширеному обсязі сучасний стан наук про поліконденсацийний метод синтезу полімерів. Розглянуто також реакції в ланцюгах та проблеми стабілізації полімерів.  
Для студентів, аспірантів хімічних факультетів та наукових співробітників.*

*Затверджено Вченою радою  
хімічного факультету  
Київського національного університету  
імені Тараса Шевченка  
23 грудня 1998 року*

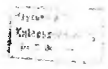
177600000

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет", 2001

ББК 24.7

ISBN 966-594-109 - загальний  
ISBN 966-594-166-2 - Ч.3

©Ю.П.Гетьманчук, 2002  
©ВПЦ "Київський університет", 2002



**УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ**

- $f$  – функціональність поліконденсаційних мономерів
- $G$  – радіаційно-хімічний вихід деструкції полімеру
- $K_p$  – константа рівноваги
- $M$  – кількість молекул поліконденсаційного мономеру (мономерів) після початку реакції
- $M_0$  – кількість молекул поліконденсаційного мономеру (мономерів) до початку реакції
- $N$  – кількість функціональних груп у реакційній системі поліконденсації після початку реакції
- $N_0$  – чисельна частка  $n$ -мерів, що утворюються в процесі поліконденсації
- $N_0$  – початкова кількість функціональних груп у реакційній системі при поліконденсації
- $\lambda$  – коефіцієнт, що враховує зміну активності функціональних груп у процесі поліконденсації
- $q$  – склад суміші мономерів при гетерополіконденсації (коефіцієнт нееквімолярності)
- $W_n$  – масова частка  $n$ -мерів, що утворюються в процесі поліконденсації
- $x$  – ступінь конверсії поліконденсації за функціональними групами
- $x_m$  – ступінь конверсії поліконденсації за мономером

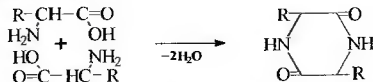
3

### 1. ВСТУП

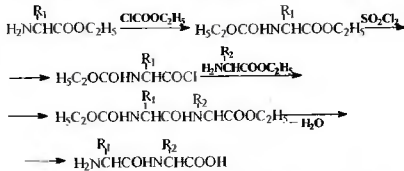
Сучасне визначення реакції поліконденсації, або (за рекомендацією IUPAC) конденсаційної полімеризації наведено на початку першої частини підручника. Нижче будуть розглянуті деякі історичні шляхи розвитку цього важливого методу синтезу полімерів.

Більша частина природних органічних сполук – це полімери. Однак жоден із них не одержується полімеризацією – вона в природі практично невідома і є справді рукотворною реакцією. У синтезі біополімерів, що відбувається в живій природі, панує ступінчастий механізм побудови ланцюга, готто реакція поліконденсації. На жаль, деталі цих поліконденсаційних процесів нам поки ще мало відомі, і тому відтворення їх in vitro неможливе. У той же час, більш прості реакції поліконденсації успішно проводилися хіміками вже в XIX ст. Так, видатний хімік-органік Адольф фон Байер (1835–1917), засновник хімічного концерну, що носить його ім'я, лауреат Нобелівської премії (1905) ще в 1872 р. синтезував фенол-формальдегідні смоли. Дивно, що цей практичний і талановитий німець не зміг відразу оцінити важливість свого відкриття. Першим дослідником, який свідомо використав реакцію поліконденсації, став ще один видатний синтетик, учень Байера – Еміль Герман Фішер (1852–1919). У 1902 р. йому присуджують Нобелівську премію за роботи зі встановлення структури вуглеводів та пуринових основ, але в цей час його вже цікавлять ще більш важливі природні сполуки – білки. Тоді ще ніхто не вважав, що білки, целюлоза, каучук та інші відомі речовини такого типу мають полімерну будову. Продуктами гідролізу білків були α-амінокислоти та пептиди – олігомери, що містять декілька зв'язаних між собою амінокислот за рахунок їх конденсації з виділенням води і утворенням пептидного зв'язку -CO-NH-. Фішер вважав, що білок складається з пептидів, зв'язаних між собою "міцелярними силами", тобто є колоїдною системою. Для доказу своєї теорії він вирішив синтезувати пептиди і довести їх ідентичність з пептидами, виділеними з білкових гідролізатів. Як відомо, при на-

гріванні α-амінокислот можна одержати лише циклічні димери – дикетопіперазини:



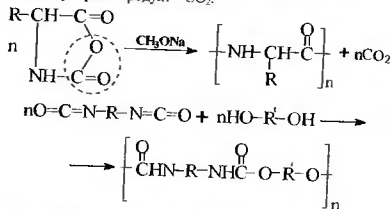
Для того, щоб одержати лінійний ланцюг, Фішер тимчасово блокує функціональні групи амінокислот. Наприклад, для одержання дипептиду естер амінокислоти обробляють хлорвугільним естером для блокування аміногрупи, потім переводять у хлорангідрид і вводять у реакцію з неблокованим естером іншої амінокислоти:



Такий спосіб поліконденсації звичайно дуже довгий. Фішер витратив більше року, щоб одержати пептид, що містить 18 залишків α-амінокислот, але зі своїми учнями весь час удосконалював методи синтезу і загалом синтезував близько 125 пептидів. Найбільший серед них мав молекулярну масу 4021. Фішер з гордістю вважав, що це найбільш високомолекулярна органічна речовина. Але найважливішим досягненням геніального синтетика було те, що синтезовані ним пептиди були за властивостями повністю ідентичні пептидам, одержаним гідролізом білків.

У 1927 р. американська фірма Дюпон робить експеримент. Групи запрошених молодих дослідників дозволяється самим вибрати напрями роботи, які фірма буде повністю фінансувати протягом три-

валого часу. Серед них викладач Гарвардського університету Уоллес Хьюм Карозерс (1896–1937). З 1928 р. він очолює групу органічної хімії, яка починає пошук у створенні синтетичних полімерів. Саме тоді Карозерс приходить до висновку, що синтезувати полімери можна з допомогою двох реакцій – полімеризації та поліконденсації, причому різниця між ними тільки в тому, що у випадку другої при утворенні полімеру одночасно виділяється якась низькомолекулярна речовина, наприклад вода. Це була перша класифікація методів синтезу полімерів, яка збереглася у більшості підручників і до наших днів. Однак уже в 1953 р. Пол Флорі у своїх "Основах полімерної хімії" (на жаль, переклад цієї книги не був виданий в СРСР) звертає увагу на існування процесів синтезу полімерів, які не відповідають класифікації Карозерса. Наприклад, синтез поліпептидів із карбоксангідридів амінокислот (Полімерна хімія. Ч.ІІ, с.132) відноситься до аніонної полімеризації, хоча під час реакції виділяється низькомолекулярний продукт –  $\text{CO}_2$ :



З іншого боку, синтез поліуретанів (який буде розглядатися надалі), при якому не виділяються низькомолекулярні продукти, відноситься до поліконденсаційних процесів:

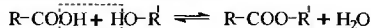
Головним критерієм класифікації методу синтезу полімерів має бути спосіб побудови ланцюга: при полімеризації він ланцюговий, а при поліконденсації – ступінчастий. Про все це детально викладено в ч.І "Полімерної хімії" (див. с.14), тому далі зупинимося на ще незрозумітих питаннях реакції поліконденсації.

## 2. ПОЛІКОНДЕНСАЦІЙНИЙ ПРОЦЕС СИНТЕЗУ ПОЛІМЕРІВ

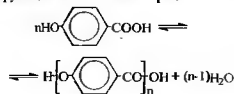
### 2.1. Поліконденсаційні мономери

Хімічні реакції в багатоатомних молекулах проходять за рахунок функціональних груп – частин, що визначають їх належність до певного класу сполук і мають специфічну реакційноздатність.

Монофункціональні сполуки при взаємодії можуть утворити лише низькомолекулярні продукти, наприклад:

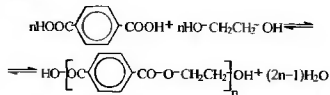


Для утворення полімеру молекула мономеру мусить мати не менше двох функціональних груп, причому лінійні полімери утворюються лише з біфункціональних мономерів:



Усі біфункціональні мономери можна розділити на дві групи: власне мономери та комономери. У наведеній вище реакції *n*-оксифеноїна кислота є власне мономером, і цей процес зветься *замополіконденсацією*. Мономери містять різні функціональні групи (тип А–В).

Комономери – біфункціональні сполуки, які утворюють полімер лише при взаємодії з функціональними групами іншого комономеру, наприклад:



У наведеній реакції беруть участь два біфункціональні комономери – терефталева кислота та етиленгліколь – і цей процес зветься

гетерополіконденсацією. Кожний з комономерів містить однакові функціональні групи (тип А-А).

Мономери та комономерів це називають мономерами для гомополіконденсації та мономерами для гетерополіконденсації відповідно.

Функціональні групи, які входять до складу найбільш поширених мономерів обох типів, а також зв'язки, що вони утворюють при поліконденсації, наведено в табл. 2.1.

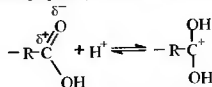
Найчастіше в практиці поліконденсаційного синтезу використовують мономери з групами -ОН, -NH<sub>2</sub>, -COOH. Особливе місце серед функціональних груп займає ізоціанатна група -N=C=O, при взаємодії з якою не виділяється низькомолекулярний продукт. Не виділяється він також і з менш поширеною в поліконденсації вінільною групою -CH=CH<sub>2</sub>, яка знайшла найбільше застосування в реакціях полімеризації.

Таблиця 2.1. Функціональні групи мономерів для поліконденсації та типи утворених полімерів

| Функціональні групи      | Низькомолек. продукт реакції | Утворений зв'язок                     | Утворений тип полімеру |
|--------------------------|------------------------------|---------------------------------------|------------------------|
| -ОН HOOC-                | H <sub>2</sub> O             | -OOC-                                 | поліестер              |
| -ОН ROOC-                | ROH                          | ---                                   | ---                    |
| -ОН ClOC-                | HCl                          | ---                                   | ---                    |
| -ONa Cl-                 | NaCl                         | -O-                                   | поліетер               |
| -NH <sub>2</sub> HOOC-   | H <sub>2</sub> O             | -NH-CO-                               | поліамід               |
| -NH <sub>2</sub> ClOC-   | HCl                          | ---                                   | ---                    |
| -NH <sub>2</sub> Cl-     | ---                          | -NH-                                  | поліамін               |
| -NH <sub>2</sub> O=C=N-  | немає                        | -NH-CO-NH-                            | полісечовина           |
| -ОН O=C=N-               | немає                        | -O-CO-NH-                             | поліуретан             |
| -COOH O=C=N-             | CO <sub>2</sub>              | -CO-NH-                               | поліамід               |
| -C-Cl NaS-               | NaCl                         | -C-S-                                 | полісульфід            |
| -SH H <sub>2</sub> C=CH- | немає                        | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -S- | ---                    |
| -Si-OH HO-Si-            | H <sub>2</sub> O             | -Si-O-Si-                             | полісилоксан           |

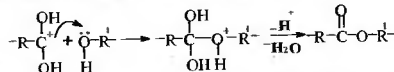
У наведених у табл. 2.1 прикладах для синтезу полімерів використано реакції, добре відомі в органічній хімії при одержанні низькомолекулярних речовин. Усі вони проходять через проміжні йони

стадії, тобто з утворенням нестійких проміжних катіонів чи аніонів. Наприклад, реакція естерифікації, за якою одержують поліестери, проходить з утворенням проміжних катіонів – карбкатиона та оксонієвого йона. Спочатку протонується карбоксильна група:

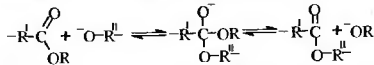


Джерелом протонів тут може бути як комономер – дикарбонова кислота, так і каталізатор – спеціально додана неорганічна сильна кислота.

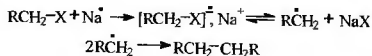
Наступна стадія – атака карбкатионом гідроксильної групи гліколю з проміжним утворенням оксонієвого катіона:



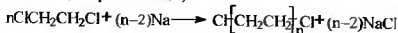
Ті ж самі поліестери можна одержати за реакцією лужної переестерифікації – взаємодією гліколю з естером дикарбонової кислоти в присутності каталітичної кількості відповідних гліколятів лужних металів (наприклад NaOR'ONa). Однак тут проміжними продуктами вже стають аніони:



Таким чином, поліконденсація як і полімеризація може бути катіонною та аніонною. А чи може вона бути радикальною? Виявляється, так. Наприклад, при реакції Вюрца між галогеналкілами та натрієм спочатку утворюються аніон-радикали, які розкладаються на радикали, що димеризуються:

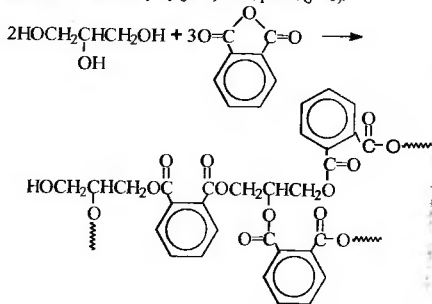


Якщо цю реакцію використати в поліконденсації – остання буде радикальною (полірекомбінація):



Таку класифікацію поліконденсації за механізмом утворення активних центрів у свій час запропонував академік В.В.Коршак (1909–1988), але широкого розповсюдження ця класифікація (як і деякі інші, наведені в ч. I підручника) не одержала.

Поліконденсація мономерів із функціональністю більше двох ( $f > 2$ ) приводить до розгалуження полімеру. Прикладом такого процесу є взаємодія фталевого ангідриду ( $f = 2$ ) з гліцерином ( $f = 3$ ):



Таке розгалуження приводить до утворення сітки. Для оцінки можливості сіткоутворення важливо враховувати середню функціональність  $\bar{f}$ :

$$\bar{f} = \frac{\sum f_i N_i}{\sum N_i} \quad (2.1)$$

де  $N_i$  – число молекул мономеру  $i$ ,  $f_i$  – функціональність молекули мономеру  $i$ . Для наведеного вище прикладу поліконденсації  $\bar{f} = 2 \cdot \frac{3}{5} + 3 \cdot \frac{2}{5} = 2,4$ . Умовою створення сітчастого полімеру є  $\bar{f} > 2$ .

Як тільки утворюється сітка, полімер перестає розчинятися і тільки набухає, переходячи в гель. У Карозерс запропонував рівняння, що поєднує ступінь завершеності поліконденсації в момент гелеутворення ( $x_g$ ) з функціональністю ( $f$ ) при еквівалентному співвідношенні концентрації функціональних груп:

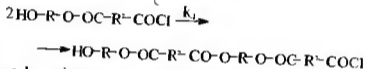
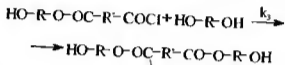
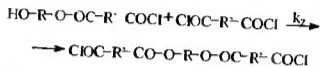
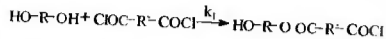
$$x_g = \frac{2}{f} \quad (2.2)$$

У випадку біфункціонального мономеру  $f = 2$  і  $x_g = 1$ , тобто гелеутворення неможливе, бо конверсія при нерозгалуженій поліконденсації ніколи не досягає 1 (завжди залишаються кінцеві функціональні групи).

## 2.2. Реакційна здатність мономерів та олігомерів

В основі кінетики як полімеризації, так і поліконденсації лежить так званий "принцип Флорі", згідно з яким при побудові макромолекул реакційна здатність активних центрів не залежить від довжини ланцюга. Особливе значення цей принцип має для поліконденсаційних процесів, коли вже на початку реакції зникають молекули мономеру, і побудова ланцюга здійснюється за рахунок взаємодії олігомерів.

Швидкість поліконденсації біфункціональних мономерів залежить від швидкості чотирьох елементарних реакцій, як це видно на прикладі утворення поліестеру:



Якщо функціональні групи мономеру не впливають одна на іншу, як це буває, наприклад, в аліфатичних гліколях та хлорангідрідах дикарбонових кислот, розділених кількома метиленовими групами, то  $k_1 = k_2 = k_3 = k_4$ , і принцип Флорі виконується вже на першій стадії процесу. У випадку, коли функціональні групи впливають одна на одну, наприклад у двоатомних фенолах та хлорангідрідах ароматичних дикарбонових кислот, усі чотири константи будуть мати різне значення і співвідношення:  $k_1/k_2 \neq k_3/k_4 \neq 1$ . Таке співвідношення констант характеризує відносну реакційну здатність одної функціональної групи порівняно з другою і зветься *коефіцієнтом взаємозалежності*.

При переході від мономерів із взаємозалежними функціональними групами до ди-, три- та тетрамерів коефіцієнт взаємозалежності наближається до одиниці, і реакційна здатність функціональних груп зрівнюється настільки, що відповідає принципу Флорі.

Однак існують випадки, коли принцип Флорі порушується, причому відхилення від нього може бути як у бік зменшення реакційно-

здатності кінцевих груп з ростом ланцюга, так і навпаки. Головні причини таких відхилень наведено нижче:

конфігураційні ефекти – зміна реакційної здатності кінцевої групи макромолекули під впливом просторової будови передостанніх ланок, конформаційні ефекти – зміна реакційної здатності кінцевої групи за рахунок зміни форми макромолекули (наприклад, при її згортанні в поганому розчиннику); скрапування кінцевих груп за рахунок асоціації макромолекул у розчині;

зміна діелектричної проникності середовища за рахунок зникнення одного типу груп і появи інших.

Таким чином, при вивченні поліконденсаційних процесів виконання принципу Флорі слід доводити в кожному конкретному випадку.

### 2.3. Поліконденсація з утворенням лінійних макромолекул

Найпоширеніший ступінчастий процес одержання лінійних полімерів – поліконденсація біфункціональних мономерів, розглянутих вище. На відміну від полімеризації при поліконденсації в системі проходить одночасно значно більше реакцій, в яких беруть участь усі присутні молекули, і ріст ланцюга супроводжується зменшенням їх кількості. Одночасно зменшується кількість реакційоздатних функціональних груп. Таким чином, існує пряма залежність між молекулярною масою полімеру та кількістю молекул у системі, або кількістю функціональних груп, що прореагували. Для встановлення такої залежності треба ввести такі поняття, як ступінь перетворення за функціональними групами  $x$ :

$$x = \frac{N_0 - N}{N_0}$$

(де  $N_0$  – початкова кількість функціональних груп у системі;  $N$  – кількість функціональних груп, що залишилися в системі на даний момент часу) та ступінь перетворення (конверсія) за мономером  $x_n$ :

$$x_n = \frac{M_0 - M}{M_0}$$

(де  $M_0$  – початкова кількість молекул мономеру;  $M$  – кількість молекул мономеру в даний момент часу).

Конверсії  $x$  та  $x_M$  зростають по-різному. Це можна побачити наведеній нижче схемі (рис. 2.1).

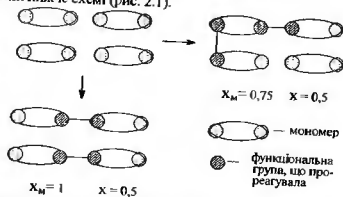


Рис. 2.1. Приклади можливої взаємодії біфункціональних мономерів і визначення конверсії за мономером ( $x_M$ ) та функціональними групами ( $x$ )

Як видно з рисунка, при реальних процесах поліконденсації мономер не відразу зникає з реакційної системи, і  $x_M$  певний час може залишатися  $< 1$ . Однак на  $x$  це ніяк не впливає, і за його зміною не можна зробити висновки, наскільки поліконденсація відхиляється від ідеальної. У зв'язку з цим дуже важливою характеристикою поліконденсації є співвідношення між  $x$  та  $x_M$ , оскільки одному і тому ж  $x$  відповідають різні значення  $x_M$ . Реальні процеси поліконденсації відповідають кривим, що знаходяться між граничних значень  $x_M$  — від  $x$  до  $2x$  (криві 2, 3, 4 на рис. 2.2).

Якщо  $x_M = 2x$ , то зменшення концентрації функціональних груп системи відбувається за рахунок обох функціональних груп мономеру. Цьому відповідає процес дублікації молекул (ідеальна поліконденсація, крива 1 на рис. 2.2).

Якщо  $x_M = x$ , то зменшення концентрації функціональних груп системи відбувається за рахунок лише однієї функціональної групи мономеру, тобто полімерний ланцюг росте при послідовному приєднанні до нього молекул мономеру. У цьому випадку здатність до взаємодії функціональних груп олигомерів між собою значно менша, ніж з мономером. Це типова полімеризація (крива 5 на рис. 2.2).

Для того, щоб зв'язати молекулярну масу полімеру з конверсією  $x$ , необхідно визначити довжину ланцюгів усіх макромолекул, до яких приєднано функціональні групи, що залишилися в системі. Зрозуміло, що для реальних систем з великою кількістю молекул це зробити майже неможливо, тому для виведення рівняння, що зв'яже середній ступінь полімеризації ( $\bar{P}_n$ ) з конверсією, використовується схема ідеальної поліконденсації (дублікацією). (Зверніть увагу на те, що, як і у випадках реакції полімеризації, ми використовуємо для характеристики розміру макромолекули поліконденсаційних полімерів термін ступінь полімеризації, хоча в деяких підручниках зустрічається — ступінь поліконденсації. Останній термін є недоцільним, бо кінцевий продукт як реакції полімеризації, так і поліконденсації має лише одну назву — полімер.)

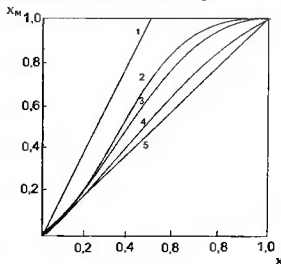


Рис. 2.2. Залежність конверсії по мономеру ( $x_M$ ) від конверсії по функціональних групах ( $x$ ) для різних процесів синтезу лінійних полімерів: 1 — поліконденсація дублікацією (ідеальна); 2 — поліконденсація мономерів із взаємозалежними функціональними групами ( $k_1/k_2 > 1$ ); 3 — поліконденсація за Флорі; 4 — поліконденсація мономерів із взаємозалежними функціональними групами ( $k_1/k_2 < 1$ ); 5 — полімеризація

Для будь-якого процесу утворення полімеру слухним є такий вираз для ступеня полімеризації:

$$\bar{P}_n = \frac{\text{Загальна вихідна кількість молекул мономеру}}{\text{Загальна кількість утворених молекул полімеру}}$$

Кількість утворених лінійних макромолекул дорівнює числу її кінцевих груп, поділеному на два.

При глибині перетворення  $x > 0.5$  кількість кінцевих груп дорівнює кількості функціональних груп, що не прореагували, тобто  $N_0(1-x)$ . Звідси

$$\bar{P}_n = \frac{M_0}{\frac{N_0(1-x)}{2}}$$

або, оскільки для біфункціональних мономерів  $N_0 = 2M_0$ , то

$$\bar{P}_n = \frac{1}{1-x} \quad (2.3)$$

Розглядаючи таку просту залежність ступеня полімеризації від конверсії, неважко зробити висновок, що тільки при глибині реакції більше за 90% ( $x > 0.9$ ) можна одержати полімери (олігомери) з

$\bar{P}_n > 10$ . Це одна з головних специфічних особливостей поліконденсаційних (ступінчастих) процесів синтезу полімерів на відміну від полімеризаційних (ланцюгових), що ілюструє рис. 2.3:

Поліконденсаційний механізм утворення полімеру легко встановити, побудувавши графік залежності зворотної величини  $\bar{P}_n$  від конверсії  $x$ :

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = (1-x) \quad (2.4)$$

Згідно з рівнянням 2.4 це буде пряма лінія, що неможливо для полімеризаційного (ланцюгового) механізму.

Незважаючи на те, що рівняння 2.3 та 2.4 виведені на основі ідеалізованого процесу поліконденсації способом дублікації, вони в цілому дозволяють врахувати специфіку цієї реакції. Завдяки тому, що до згаданих рівнянь не входить час, вони можуть бути застосовані для багатьох процесів поліконденсації незалежно від їх швидкості та інших кінетичних особливостей. Рівняння 2.3 та 2.4 вперше виведені Уоллесом Карозерсом і носять його ім'я.

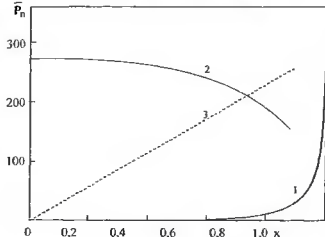


Рис. 2.3. Залежність середньочислового ступеня полімеризації  $\bar{P}_n$  від ступеня конверсії функціональних груп  $x$ : 1 – поліконденсація; 2 – радикальна полімеризація; 3 – іонна полімеризація на "живих" активних центрах із швидким ініціюванням

Слід пам'ятати, що при синтезі лінійних полімерів ступінь конверсії функціональних груп  $x$  ніколи не буде дорівнювати 1,0 тому, що навіть, якщо припустити, що з усіх молекул мономеру утвориться лише одна (!) велична макромолекула на її кінцях, все одно залишаться дві кінцеві функціональні групи, тобто граничне значення  $x$  дорівнює

$$x_{\infty} = \frac{N_0 - 2}{N_0}$$



При порушенні принципу Флорі рівняння Карозерса приймає вигляд

$$\bar{P}_n = \frac{1}{1 - \lambda x} \quad \text{або} \quad \frac{1}{\bar{P}_n} = 1 - \lambda x. \quad (2.5)$$

де  $\lambda$  – коефіцієнт, що враховує зміну активності функціональних груп упродовж реакції. Збільшенню активності олігомерів порівняно з мономером відповідає  $\lambda > 1$ , зменшенню –  $\lambda < 1$ .

Рівняння 2.5 добре описують деякі реальні процеси, але точніші експериментальні дані при поліконденсації з помітним порушенням принципу Флорі описує рівняння

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = 1 - \lambda x + C \quad (2.6)$$

де  $C$  – емпірична константа.

Слід пам'ятати, що всі наведені вище рівняння, які пов'язують ступінь полімеризації з конверсією, можна використовувати лише у випадку, коли процес поліконденсації не ускладнюється дифузійними факторами. При дифузійному гальмуванні процесу, яке виникає при збільшенні в'язкості системи, або при проходженні реакції в гетерогенних умовах, ці залежності будуть значно складнішими.

## 2.4. Кінетика поліконденсації

При умові дії принципу Флорі впродовж усього процесу, коли зберігається однакова реакційна здатність як мономеру, так і олігомерів, поліконденсацію можна розглядати як одну хімічну реакцію. Найбільш простим є випадок гомополіконденсації мономерів типу А-В, наприклад:



Швидкість зникнення функціональних груп на початку процесу, коли зворотністю реакції ще можна нехтувати, описується простим рівнянням другого порядку:

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A][B] = k[A]^2 = k[B]^2 \quad (2.7)$$

Це рівняння, звичайно, придатне і для описання швидкості взаємодії мономерів типу А-А та В-В в гетерополіконденсації, що взяті в еквімолярних кількостях.

Інтегрування рівняння 1.7 у вигляді  $\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]^2} = \int_0^t k dt$  дає

$$\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = kt \quad \text{і після підстановки } [A]_t = [A]_0(1-x)$$

$$\frac{1}{[A]_0(1-x)} - \frac{1}{[A]_0} = kt, \quad \text{або} \quad \frac{1}{1-x} - 1 = k[A]_0 t \quad (2.8)$$

Комбінуючи рівняння Карозерса (1.3) з рівнянням 1.8, можна зв'язати ступінь полімеризації з часом проходження реакції:

$$\bar{P}_n = k[A]_0 t + 1 \quad (2.9)$$

Швидкість поліконденсації також можна виразити через зміну концентрації мономеру. Для біфункціональних мономерів на початкових стадіях процесу вона вдвічі більша за швидкість конверсії функціональних груп:

$$-2 \frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[M]}{dt}$$

Існують випадки, коли швидкість поліконденсації біфункціональних мономерів має порядок по функціональних групах  $> 2$ . Наприклад, при утворенні поліестерів з дикарбонових кислот та гліколів при відсутності каталізатора (сильної неорганічної кислоти) каталітичній функції виконує безпосередньо мономер – дикарбонова кисло-

та. У цьому випадку в реакції одночасно беруть участь дві карбоксильні й одна гідроксильна група. Швидкість процесу при еквімолярній концентрації мономерів виглядає так:

$$-\frac{d[\text{OH}]}{dt} = -\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k[\text{COOH}]^2[\text{OH}] = k[\text{A}]^3$$

або в інтегральній формі

$$\frac{1}{[\text{A}]_0^2(1-x)^2} = kt. \quad (2.10)$$

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

Як уже згадувалося, реальні процеси росту ланцюга при поліконденсації суттєво відрізняються від ідеалізованої схеми дублікації, і реакційній системі одночасно можуть існувати як мономер, так різні інші  $n$ -мери. Аналітичні співвідношення, що зв'язують ММР лінійної поліконденсації з глибиною перетворення, були вперше розраховані Полем Флорі. Його статистична теорія базується на таких передумовах. Імовірність існування полімерного ланцюга з  $(n-1)$  структурними ланками еквівалентна ймовірності існування макромолекули з  $(n-1)$  функціональними групами, що прореагували, і одній, що не прореагувала. Імовірність взаємодії функціональної групи за час  $t$  практично є ступенем конверсії  $x$ . Імовірність того, що прореагували  $(n-1)$  групи, є добуток  $(n-1)$  таких імовірностей, тобто  $x^{n-1}$ . Імовірність, що функціональна група не прореагує, дорівнює  $(1-x)$ . Таким чином, імовірність існування даної макромолекули з  $n$  структурними ланками дорівнює

$$\bar{N}_n = (1-x)x^{n-1} \quad (2.11)$$

Оскільки  $\bar{N}_n$  є молярною або чисельною часткою  $n$ -мерів (молекул зі ступенем полімеризації  $n$ ), то  $\bar{N}_n = N_n/N$  і рівняння 2.11 можна записати так:

$$N_n = Nx^{n-1}(1-x) \quad (2.12)$$

де  $N_n$  – число  $n$ -мерів;  $N$  – загальне число полімерних молекул.

Якщо прийняти, що початкове загальне число молекул у системі було  $N_0$ , то  $N = N_0(1-x)$  і рівняння 2.12 приймає остаточний вигляд:

$$N_n = N_0(1-x)^2 x^{n-1} \quad (2.13)$$

Нехтуючи масою кінцевих функціональних груп, масову частку  $n$ -мерів можна записати як  $W_n = nN_n/N_0$ , і рівняння 2.13 для масової частки  $n$ -мерів буде таким:

$$W_n = n(1-x)^2 x^{n-1} \quad (2.14)$$

Таким чином, рівняння 2.13 та 2.14 зображають числовий та масовий розподіл за молекулярними масами в лінійній поліконденсації біфункціональних мономерів при ступені конверсії  $x$  (розподіл Флорі). Криві цих функцій наведено на рис. 2.4.

Як видно з рис. 2.4, а, при числовому розподілі число мономерних молекул на будь-якому ступені конверсії значно перевищує кількість усіх інших молекул. Протилежна картина спостерігається при масовому розподілі (рис. 2.4, б) молекулярних мас, де частка мономера та низькомолекулярних олігомерів дуже мала і весь час зменшується з конверсією. Макромолекули (рис. 2.4, а) спостерігаються при  $P_n = -(1/\ln x)$  і відповідають середньочисловому ступеню полімеризації з рівняння Карозера (2.3).

Нерідко в експериментах ММР виражають в інтегральній формі, яка являє собою залежність *кумулятивної (сумарної) масової частки*  $I_n$  усіх полімерних молекул включно до  $n$ -мерів від ступеня полімеризації  $P_n$ . У зв'язку з цим доцільно виразити функцію розподілу по Флорі у величинах  $I_n$ . Це можна зробити інтегруванням рівняння 2.12, що приводить до залежності

$$I_n = 1 - [1 + (1-x)P_n]x^n \quad (2.15)$$

Інтегральні криві ММР наведено на рис. 2.5.

Знаючи функції молекулярно-масового розподілу, можна знайти середньочисловий і середньомасовий ступені полімеризації  $\bar{P}_n$  та

$$\bar{P}_w. \text{ При спільному розв'язанні рівнянь } \bar{P}_n = \frac{\sum nN_n}{\sum N_n} = \sum n\bar{N}_n$$

(де підсумовування ведеться з усіх значень  $n$ ) та 2.13 одержимо  $\bar{P}_n = \sum n x^{n-1} (1-x)$ , і після підсумовування – рівняння Карозе-

$$\bar{P}_n = \frac{1}{1-x}$$

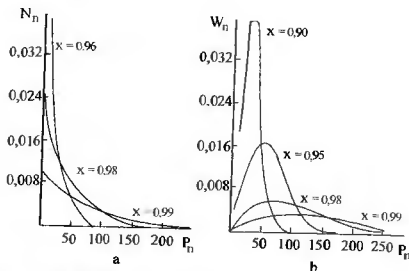


Рис. 2.4. Числовий (а) та масовий (б) розподіл полімерів за ступенем полімеризації  $P_n$  для різних ступенів конверсії  $x$

Середньомасовий ступінь полімеризації  $\bar{P}_w$  визначають з рів-

няння  $\bar{P}_w = \sum n W_n$ , підставляючи в нього рівняння 2.14 і одержуючи  $\bar{P}_w = \sum n^2 x^{n-1} (1-x)^2$ , що після відповідних перетворень дає остаточний вираз:

$$\bar{P}_w = \frac{1+x}{1-x} \quad (2.16)$$

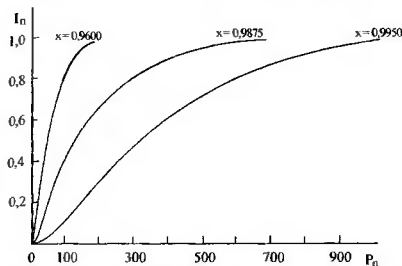


Рис. 2.5. Інтегральні криві ММР лінійних поліконденсаційних полімерів

Таким чином, ширина ММР (коефіцієнт дисперсності) для лінійної поліконденсації буде

$$\frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n} = 1+x \quad (2.17)$$

При високих ступенях конверсії, коли  $x$  наближається до 1, це співвідношення буде наближатися до 2.

Нагадаємо, що при полімеризації кількість реакцій, які ведуть до утворення макромолекул, значно менше. Тому при полімеризації ММР, як правило, вузче ніж при поліконденсації і, якщо граничне значення  $M_w/M_n$  для поліконденсації дорівнює 2, то для радикальної полімеризації (обрив рекомбінацією) – 1,5, а для безобривної йонної – 1.

## 2.6. Поліконденсація при несквімальному співвідношенні функціональних груп мономерів

Для одержання полімерів з максимальною молекулярною масою необхідно суворе дотримання еквімольного співвідношення

концентрацій функціональних груп мономерів. Простіше це досягається при гомополіконденсації, коли обидві функціональні групи знаходяться в одній молекулі мономера типу А-В, однак тут невеликі домішки монофункціональних сполук можуть порушити мольний баланс.

Значно більший мольний розбаланс може виникнути при гетерополіконденсації, коли в побудові ланцюга беруть участь два мономеру. Розглянемо випадок поліконденсації мономеру А-А з надлишком мономера В-В. Сумарне число функціональних груп  $N_A + N_B$ , що знаходяться в системі, удвічі більше числа молекул мономерів. Якщо прийняти коефіцієнт нееквімольності  $q = \frac{N_A}{N_B}$  ( $q \leq 1$ ), то початкове число молекул мономерів у

системі буде  $\frac{N_A + N_B}{2} = \frac{N_A \left(1 + \frac{1}{q}\right)}{2}$ . Якщо конверсія за функціональними групами  $x$ , то частка груп В, що прореагували, становить  $qx$ . Зрозуміло, що частка груп А і В, які ще не прореагували, будуть дорівнювати  $(1-x)$  та  $(1-qx)$  відповідно. Кількість молекул полімеру буде дорівнювати половині кількості функціональних груп, що не прореагували, тобто,  $[N_A(1-x) + N_B(1-qx)]/2$ . Ступінь полімеризації дорівнює відношенню початкової кількості молекул мономера до числа утворених молекул полімеру, що у випадку, який ми розглядаємо, дає такий вираз:

$$\bar{P}_n = \frac{N_A \left(1 + \frac{1}{q}\right)}{N_A(1-x) + N_B(1-qx)} = \frac{1+q}{1+q-2qx} \quad (2.18)$$

Якщо концентрація мономерів еквімольна, то  $q = 1$  і рівняння 2.18 перетворюється в рівняння Карозерса, а в граничному варіанті ( $x \rightarrow 1$ ) має вигляд

$$\bar{P}_n = \frac{1+q}{1-q} \quad (2.19)$$

Вплив співвідношення функціональних груп на ступінь полімеризації добре ілюструє графічний вигляд рівняння 2.18 (рис. 2.6):

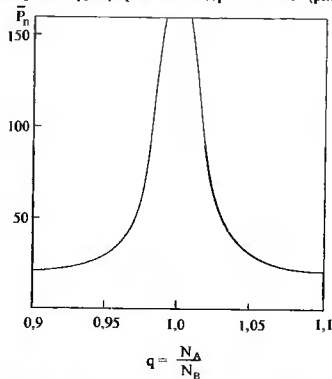
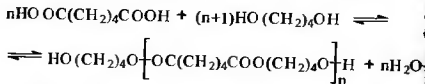


Рис. 2.6. Залежність ступеня полімеризації від коефіцієнта нееквімольності  $q$  (співвідношення функціональних груп) у процесі нестехіометричної гетерополіконденсації

Слід мати на увазі, що при надлишку груп В (або А) полімерні молекули будуть мати тільки однакові обидві кінцеві групи. Саме утворення олігомерів В-В (або А-А) робить неможливим подальшу поліконденсацію. У зв'язку з цим залежність 2.18 можна використовувати для синтезу реакційнодатних олігомерів. Наприклад, необхідно одержати поліестерний олігодіоль з адипінової кислоти та бутандіолу-1,4 згідно з рівнянням:



Для одержання олігомеру з  $\bar{P}_n = 20$  ( $\bar{M}_n = 4090$ ) згідно з різнанням 1.19 співвідношення  $q = \frac{[\text{COOH}]}{[\text{OH}]} = 0,904$ , тобто на мол адипінової кислоти (146 г) слід взяти 1,1 моля (99 г) бутандіолу-1,4-Це, звичайно, за умови, що вода повністю вилучається із системи.

### 2.7. Рівноважна та нерівноважна поліконденсація

Як будь-яка хімічна реакція поліконденсація може бути рівноважною та нерівноважною. Рівноважною, наприклад, є наведена в попередньому розділі реакція поліестерифікації, для константи рівноваги якої можна написати узагальнене рівняння

$$K = \frac{[-\text{COO-}][\text{H}_2\text{O}]}{[-\text{OH}][-\text{COOH}]} \quad (2.20)$$

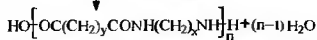
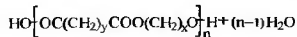
Якщо виразити ступінь завершення поліконденсації в умовах рівноваги через  $x_p$ , то рівняння 2.20 можна переписати у вигляді

$$K = \frac{x_p^2}{(1-x_p)^2}$$

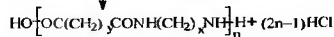
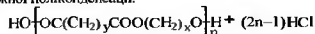
Для глибоких стадій перетворення, коли  $x \rightarrow 1$ , вираз для константи рівноваги буде

$$K = \frac{1}{(1-x_p)^2} \text{ або } x_p = 1 - \frac{1}{K^{0,5}}$$

Слід пам'ятати, що чіткої границі між рівноважними та нерівноважними процесами не існує. Одні автори відносять до нерівноважних реакцій  $K \leq 10^3$ , інші –  $K \leq 10$ . Упевнено до рівноважних реакцій поліконденсації можна віднести, наприклад, уже згадану поліестерифікацію ( $K = 5,5-6,5$ ) або поліамідування

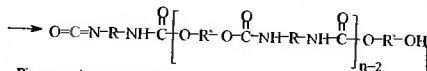
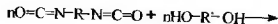


Цікаво, що ці ж самі продукти можна одержати за допомогою нерівноважної поліконденсації:



Нерівноважність наведених реакцій пояснюється і тим, що низькомолекулярний продукт (HCl) не реагує з полімерами і легко вилучається в процесі поліконденсації.

Нерівноважними є також поліконденсаційні процеси, при яких не виділяється низькомолекулярна речовина, наприклад, утворення поліуретанів:



Рівноважні процеси поліконденсації на відміну від нерівноважних проходять зі значно меншими швидкостями, меншими тепловими ефектами та більшими енергіями активації, що видно з табл. 2.2.

Таблиця 2.2. Кінетичні та термодинамічні характеристики поліконденсації

| Показники                      | Рівноважні процеси | Нерівноважні процеси |
|--------------------------------|--------------------|----------------------|
| Константа рівноваги            | $\leq 10$          | $\leq 10^{25}$       |
| Теплота реакції кДж/моль       | $\leq 130$         | $\leq 340$           |
| Константа швидкості л/(моль·с) | $10^{-7}-10^{-3}$  | $\leq 10^5$          |
| Енергія активації кДж/моль     | $> 40-65$          | 4-60                 |

Якщо рівноважна поліконденсація відбувається з виділенням низькомолекулярного продукту Z, то ступінь полімеризації буде пов'язаний з константою рівноваги згідно з виразом

$$\bar{P}_n = \sqrt{\frac{K}{[Z]}} \quad (2.21)$$

якщо продукт Z не виділяється, то  $\bar{P}_n = \sqrt{K}$ .

З наведених рівнянь видно, що при рівноважній поліконденсації (при малих K) одержання високомолекулярних продуктів ускладнюється. Якщо процес проходить із виділенням низькомолекулярного продукту, підвищити молекулярну масу можна тільки при його реальному вилученні. Це досягається проведенням поліконденсації у вакуумі, тонкою шарі або з азеотропною відгонкою низькомолекулярного продукту.

Важливим методом підвищення K є зниження температури реакції. На практиці першу стадію рівноважної поліконденсації проводять при більш високій температурі (для збільшення швидкості утворення олігомерів) і знижують температуру при завершенні процесу з вилученням низькомолекулярного продукту у вакуумі.

Розрахунок граничних молекулярних мас за рівнянням 2.21 для нерівноважної поліконденсації дає досить великі їх значення ( $\bar{P}_n \leq 10^{12}$ ). Однак досягнути таких величин для поліконденсаційних полімерів ніколи не вдається. Таким чином, для нерівноважної поліконденсації  $\bar{P}_n < \sqrt{K}$ . Це свідчить про те, що довжина макромолекули в цьому випадку лімітується не термодинамічними, а кінетичними факторами, а саме співвідношенням швидкостей реакцій росту макромолекули та його припинення.

### 2.8. Реакції обмеження росту ланцюга при поліконденсації

Крім реакцій між функціональними групами мономерів та олігомерів, що ведуть до росту ланцюга, можливі й взаємодії, що обмежують цей ріст. До них відносяться реакції циклізації, а також різноманітні реакції обміну.

**Реакції циклізації.** У процесі поліконденсації завжди можлива взаємодія функціональних груп, що належать одній молекулі. У цьому випадку утворюються циклічні продукти. Утворення циклів залежить від кількості атомів, що знаходяться між функціональними групами. Наприклад, амінокислоти загальної формули  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_x\text{COOH}$ , в яких  $x = 1, 3, 4$ , при поліконденсації дають майже виключно циклічні продукти:

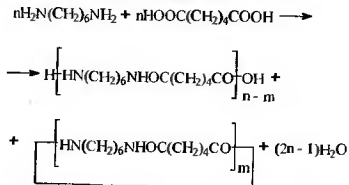


дикетопіперазин  
( $x = 1$ )



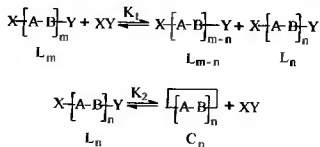
лактам  
( $x = 3,4$ )

У багатьох випадках циклічні продукти, які можуть досягати значно більших розмірів (макроцикли), утворюються паралельно з лінійними макромолекулами. Так, при поліконденсації адипінової кислоти з гексаметилендіаміном паралельно з лінійним полімером (найлон-66) завжди утворюється деяка кількість макроциклів з  $m = 20 - 30$ :



Домішки циклічних продуктів можуть сягати 10% і збільшують дисперсність ( $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ ) поліконденсаційних полімерів, що частіше значно погіршує їх експлуатаційні властивості.

Вміст продуктів циклізації в полімері залежить від рівноваги лінійний полімер – циклічні продукти. Припустимо, що ступінь конверсії у стані рівноваги достатньо високий, і серед лінійних макромолекул відсутні олігомери. Утворення з довгого  $m$ -мірного ланцюга  $L_m$  циклічного олігомерного  $n$ -міру  $C_n$  вимагає попереднього розриву макромолекули



30

Константа рівноваги  $K_{c,n}$  утворення циклічних олігомерів  $C_n$  буде мати таку залежність:

$$K_{c,n} = K_1 \cdot K_2 = \frac{[L_{m-n}][C_n]}{[L_m]}$$

Оскільки за умовою  $m \gg n$ ,  $[L_{m-n}] \approx [L_m]$ , то

$$K_{c,n} \approx [C_n] \quad (2.22)$$

У випадку, коли ступінь конверсії функціональних груп ( $x$ ) не наближається до 1,

$$K_{c,n} = [C_n] / x^n \quad (2.23)$$

Рівняння 2.22 і 2.23 описують також рівновагу, яка виникає при полімеризації гетероциклічних мономерів, наприклад тетрагідрофурану.

У випадку утворення макроциклів константа рівноваги  $K_{c,n}$  залежить також від різниці ентропій циклу та ланцюга. Замикання ланцюга в цикл обмежує його конформаційні ступені свободи. Циклізація йде тим легше, чим менше знижується ентропія:

$$K_{c,n} = \frac{\Delta S}{R}$$

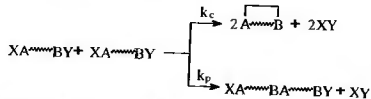
Згідно з теорією макроциклізації Якобсона – Стокмайєра конформаційна ентропія, пов'язана із замиканням у цикли достатньо довгих ланцюгів, може бути розрахована за статистикою Гаусса. Це дає змогу визначити залежність константи циклізації від розміру циклу:

$$K_{c,n} = A n^{-5/2}; \quad A = \left( \frac{3}{2\pi l^2} \right)^{3/2} \frac{1}{z N_A}$$

де  $l$  – довжина сегмента ланцюга,  $N_A$  – число Авогадро,  $z$  – число симетрії, що дорівнює 2 у випадку гетерополіконденсації, і 1 – для гомополіконденсації.

Кінетика утворення циклів при поліконденсації залежить від умов проходження процесу. Циклізація конкурує з реакцією утворення лінійного полімеру

31



Циклізація – процес внутрішньомолекулярний, і тому є реакцією першого порядку. Ріст ланцюга – бімолекулярний і відповідає реакції другого порядку. Імовірність циклізації росте зі зменшення концентрації мономеру, тому одним із шляхів зниження можливості циклізації є проведення поліконденсації в блоці (розплаві).

Константу швидкості циклізації  $n$ -мерів  $k_{c,n}$  можна виразити з допомогою рівняння

$$k_{c,n} = k_1 C_{ef,n}$$

де  $k_1$  – константа швидкості взаємодії функціональних груп X та Y мономерних сполук.  $C_{ef,n}$  – локальна ефективна концентрація кінцевої групи  $n$ -меру, наприклад, X поблизу другої (Y) того ж самог ланцюга. Параметр  $C_{ef,n}$  пов'язаний з функцією розподілу густини відстані між кінцями ланцюга. При циклізації достатньо довгих ланцюгів, коли можна застосувати гауссівську статистику для розрахунку такого параметра, константу циклізації можна виразити так:

$$k_{c,n} = B n^{-3/2}, \text{ де } B = \frac{1000 k_1}{N_A} \left( \frac{3}{2\pi l^2} \right)^{3/2}$$

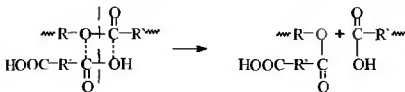
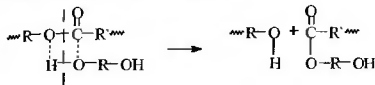
Тобто здатність ланцюгів до циклізації зменшується пропорційно до їх довжини ( $n$ ) у ступені  $3/2$ .

Важливими факторами, що визначають можливість циклізації при поліконденсації є:

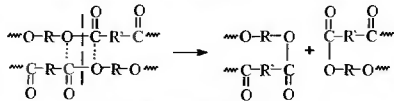
- кутова напруга циклу, що утворюється;
- напруга, що виникає завдяки замісникам, що містяться в циклі.

**Обмінні реакції при поліконденсації.** Під час рівноважної поліконденсації проходить взаємодія не тільки між функціональними групами, але і між макромолекулами і цими групами. Наприклад, при утворенні поліестерів з гліколів та дикарбонових

кислот їх макромолекули можуть реагувати з гідроксильними групами (алкоголіз) та карбоксильними групами (ацидолиз) мономерів або низькомолекулярних oligомерів і розриватися при цьому на два більш коротких фрагменти:



Макромолекули можуть також реагувати одна з одною і без участі функціональних груп. На прикладі тих же поліестерів це виглядає так:



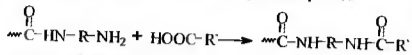
переестерифікація

Схожі процеси (аміноліз, ацидолиз і переамідування) проходять і при синтезі поліамідів. Практично будь-яка рівноважна реакція поліконденсації включає в себе наведені вище типи взаємодій. Імовірність участі в таких реакціях завжди більша у довших ланцюгів, тому це приводить до вирівнювання довжини ланцюгів. ММР при цьому наближається до найбільш імовірного –  $M_w/M_n = 2$ .

При поліконденсації існують процеси кінетичного обриву. Перш за все, це хімічна дезактивація кінцевих груп з утворенням "мертвих" мак-



ромолекул. Найчастіше вона виникає при взаємодії кінцевих функціональних груп з монофункціональною сполукою, наприклад:

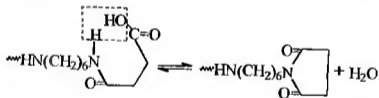


Кінцева амідна група не здатна до дальшого нарощування ланцюга, і ріст з цього кінця припиняється. Якщо частку функціональних груп, що прореагували, позначити через  $x'$ , то при повному зникненні ( $x = 1$ ) частка, що пішла на формування макромолекули буде  $(1-x')$ . Після підстановки цього виразу замість  $x$  у рівняння К

розерса (2.3) одержимо  $\bar{P}_n = \frac{1}{1-(1-x')} = \frac{1}{x'}$ , якщо  $x < 1$ ,

$$\bar{P}_n = \frac{1}{1-x-x'}$$

При поліконденсації можливий і мономолекулярний кінетичний обрив, наприклад, при поліконденсації янтарної кислоти з гексаметилендіаміном:



При підвищених температурах мономолекулярний обрив може проходити і як нерівноважний процес, наприклад, у випадку декарбонізації кінцевої групи при поліконденсації з участю карбонових кислот:

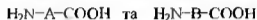


### 2.9. Кополіконденсація

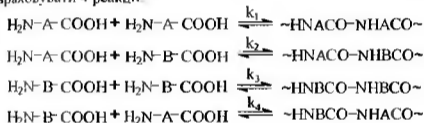
Кополіконденсація – процес спільної поліконденсації декількох мономерів: більше одного – для випадку гомополіконденсаційних

мономерів (A-B) і більше двох – для гетерополіконденсаційних (A-A + B-B). Кополіконденсація – процес менш розповсюджений, ніж кополімеризація (нагадаємо, що більшість полімеризаційних полімерів, які виробляє промисловість, є кополімери), але застосовується в синтезі таких важливих класів полімерів, як поліуретани, поліестери та поліаміди.

Розглянемо найпростіший випадок кополіконденсації на прикладі спільної поліконденсації двох амінокислот (бінарна поліконденсація).



Якщо прийняти, що реакційна здатність функціональних груп у двох мономерах різна, то при утворенні полімеру слід враховувати 4 реакції:



Мономерні залишки A увійдуть до ланцюга кополімеру за рахунок першої, другої та четвертої реакції; B – за рахунок другої, третьої та четвертої. Швидкість зникнення мономеру з фрагментом A буде:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]^2 + k_2[A][B] + k_4[B][A],$$

де [A] та [B] – концентрація відповідних мономерів.

Записавши відповідне рівняння для мономеру з фрагментом B і поділивши перше на друге рівняння, одержимо рівняння складу кополімеру:

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A](k_1[A] + k_2[B] + k_4[B])}{[B](k_3[B] + k_2[A] + k_4[A])} \quad (2.24)$$

Як і у випадку кополімеризації, диференціальне рівняння 2.24 є співвідношенням нескінченно малих приростів концентрацій фрагментів A і B в ланцюзі полімеру, тобто є теж рівнянням "миттєвого"

складу кополімеру. Подібно рівнянню Майо – Льюїса (див. Полімерна хімія, ч. I) рівняння 1.24 описує склад кополімеру в даний (поки що невеликий) відрізок часу.

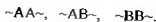
Важливою характеристикою кополімерів є спосіб розподілу ланок в його ланцюзі. При однаковій кількості ланок А і В можливі такі варіанти будови ланцюга кополімеру:

~АВАВАВАВ~ регулярно чергуючий (альтернантний) кополімер

~ААААВВВВ~ блок-кополімер

~АВВАААВА~ статистичний кополімер.

Один із методів оцінки будови кополімерного ланцюга будується на оцінці характеру з'єднання двох ланок – діад. Для даного випадку можливі їх три варіанти:

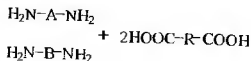


Для характеристики будови ланцюга достатньо знати, скільки кополімери діад того або іншого виду. Число діад виражають у частках від їх загальної кількості, і будову ланцюга визначають з допомогою коефіцієнти мікрогетерогенності  $K_M$ . Якщо  $P_{AA}$ ,  $P_{BB}$ , та  $P_{AB}$  – частки діад відповідного складу, то

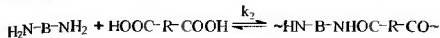
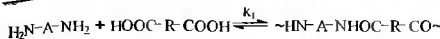
$$K_M = \frac{P_{AB}}{P_{AB} + P_{AA}} + \frac{P_{AB}}{P_{AB} + P_{BB}}$$

Для гомополімеру  $P_{AB} = 0$ , заїдки  $K_M = 0$ . Для альтернантного кополімеру  $P_{AA} = P_{BB} = 0$  і  $K_M = 2$ . Статистичному кополімеру ( $P_{AA} = P_{BB} = P_{AB}$ ) відповідає  $K_M = 1$ . Таким чином для реальних кополімерів  $0 \leq K_M \leq 2$ .

Розглянемо тепер найпростіший варіант кополіконденсації для трьох гетерополіконденсаційних мономерів типу А-А та В-В на прикладі



Цей тип кополіконденсації характеризується двома константами швидкості утворення макромолекул.



“Миттєвий” склад кополімеру відповідає рівнянню

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{k_1[A][R]}{k_2[B][R]} = \frac{k_1[A]}{k_2[B]} \quad (2.25)$$

Інтегрування рівняння 2.25 після підстановки  $k_1/k_2 = r$  дає

$$\frac{[A]}{[A]_0} = \left( \frac{[B]}{[B]_0} \right)^r$$

де  $[A]_0$ ,  $[B]_0$  – початкові концентрації мономерів;  $[A]$ ,  $[B]$  – концентрації мономерів через час  $t$ . Концентрації ланок мономерів у ланцюзі становлять відповідно  $([A]_0 - [A])$  та  $([B]_0 - [B])$ .

## 2.10. Тривимірна поліконденсація

Як уже згадувалося на с. 11, при середній функціональності більше 2 згідно з рівнянням 2.1 у процесі поліконденсації утворюються тривимірні (сітчасті) нерозчинні полімери. Процес цей проходить через два етапи. На першому утворюється розчинний розгалужений полімер. На другому – гелю. Саме в момент гелеутворення і формується просторова полімерна сітка, і відповідна ступінь конверсії  $x_g$  характеризується за пропозицією Каро-Зерса (рівняння 2.2) як точка гелеутворення.

Наближення до точки гелеутворення супроводжується прискоренням росту макромолекул за рахунок взаємодії функціональних груп, кількість яких весь час збільшується. Реакція набирає характер самоніскореного ланцюгового процесу. Багатофункціональні розгалужені ланцюги з'єднуються між собою, утворюючи макромолекули з десятками і навіть сотнями функціональних груп. Ріст макромолекул іде по крутій експоненті й приводить до стану, при якому весь реакційний об'єм заповнює одна гігантська макромолекула з нескінченно великою молекулярною масою. Перед точкою гелеут-

ворення різко зростають середньомасовий ступінь полімеризації  $\bar{P}_n$  та коефіцієнт полідисперсності  $\frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n}$  (рис. 2.7).

При тривимірній поліконденсації процес ніколи не доходить кінця, тобто в реакційній системі завжди залишаються функціональні групи, що не прореагували. Якщо суміш мономерів має середню функціональність  $\bar{f}$  (рівняння 2.1), початкову кількість молекул мономеру  $N_0$  та число утворених полімерних молекул  $N$ , то число функціональних груп, що вступили в поліконденсацію, буде  $2(N_0 - N)$ . Гранична конверсія функціональних груп буде  $x_{\infty} = \frac{2(N_0 - N)}{N_0 \bar{f}}$ , оскільки  $N_0/N = \bar{P}_n$ , то

$$x_{\infty} = \frac{2}{\bar{f}} - \frac{2}{\bar{f} \bar{P}_n} \quad (2.2)$$

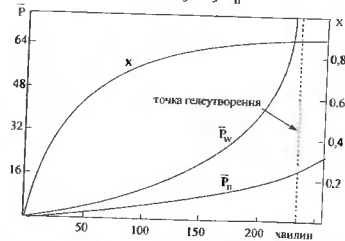


Рис. 2.7. Зміни ступенів полімеризації  $\bar{P}_n$ ,  $\bar{P}_w$  та ступеня конверсії  $x$  при поліконденсації гліколю із сумішшю дикарбонової та трикарбонової кислот

У випадку гетерополіконденсації мономерів А і В рівняння 2.26 використовують у вигляді

$$x_{\infty} = \frac{1}{f_A} + \frac{1}{f_B} \quad (2.27)$$

Практично важливим у тримірній поліконденсації є визначення моменту гелеутворення, тобто моменту, коли реакційна система перетворюється ніби із одну макромолекулу. Експериментально точку гелеутворення визначають за зникненням текучості. Теоретичний розрахунок цього параметра будується на імовірнісному підході. Для цього використовують поняття коефіцієнта розгалуження  $\alpha$  – імовірність, що дана функціональна група (А) кінетичної одиниці (Х), яка розгалужує ланцюг (наприклад  $X(A)_3$ ), зв'язується з функціональною групою такої ж кінетичної одиниці. Флорі показав, що для системи, що містить розгалужуючий вузол з  $f \geq 3$ , критичне значення коефіцієнта розгалуження, при якому система переходить у гель, дорівнює:

$$\alpha_{кр} = \frac{1}{f-1} \quad (2.28)$$

Однак користуватися у практиці коефіцієнтом розгалуження незручно, тому замість нього використовують глибину конверсії  $x$ . Якщо в системі присутні тільки два трифункціональні мономеру  $X(A)_3$  та  $Y(B)_3$ , то імовірність, що А прореагує з В, дорівнює ймовірності того, що ця група взагалі прореагує, тобто  $\alpha = x$ .

При поліконденсації мономерів типу  $X(A)_3$  і  $B-Y-B$ , якщо  $[A] = [B]$ , імовірність зв'язування між собою двох кінетичних одиниць  $X(A)_3$  дорівнює добутку двох величин: 1) імовірності реакції А з В; 2) імовірності того, що друга група  $B-Y-B$  прореагує з іншою групою А. Тобто в цьому випадку  $\alpha = x^2$ . У загальному випадку в системі можуть знаходитися мономеру  $X(A)_3$  та  $B-Y-B$ , коли  $[A] \neq [B]$ . Якщо прийняти, що  $q = [B]/[A]$  (при  $[B] < [A]$ ), а  $p$  – відношення кількості груп А у розгалужуючих ланках до їх загальної кількості ( $p = N_A^{розг} / N_A^{заг}$ ), то  $\alpha$  можна розрахувати за рівнянням

$$\alpha = \frac{(qx_A)^2 \rho}{1 - (qx_A)^2(1-\rho)} = \frac{x_B^2 \rho}{1 - x_B^2(1-\rho)}$$

де  $x_B = qx_A$ ;  $x_A$  та  $x_B$  - ступені конверсії реакції по групах А та відповідно.

Флорі вивів рівняння, що характеризує ММР при поліконденсації двох трифункціональних мономерів на першому етапі (до утворення сітки). Для масової долі  $n$ -мерів ( $W_n$ ) воно виглядає так:

$$W_n = \left[ \frac{(fn - n)!}{(n-1)!} (fn - 2n + 2) \right] x^{n-1} (1-x)^{fn-2n+2}, \quad (2)$$

де  $f$  - функціональність. Вираз у квадратних дужках враховує можливість існування великої кількості геометричних ізомерів (у випадку лінійних полімерів він просто дорівнює  $n$ ); другий множник  $x^{n-1}$  - імовірність існування  $(n-1)$  зв'язків у  $n$ -мері; останній множник  $(1-x)^{fn-2n+2}$  - імовірність відсутності в системі  $(fn - 2n + 2)$  зв'язків, які могли б утворитися.

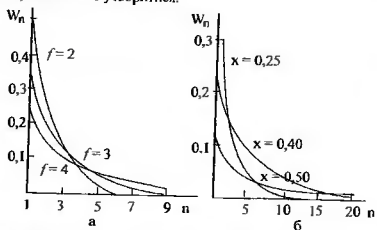


Рис. 2.8. Криві ММР для поліконденсації мономерів з різною функціональністю (а) та різним ступенем завершеності реакції (б).

Для (а)  $x = 0,3$ ; для (б)  $f = 3$

Наведене рівняння Флорі придатне для мономерів не тільки з різною функціональністю. На рис. 2.8, а наведено криві ММР, розраховані для мономерів з  $f = 2,3$  та 4; схожий хід кривих можна спостерігати на рис. 2.8, б і при різному ступені конверсії функціональних груп. З рисунків видно, що ММР розширяється з підвищенням як функціональності, так і ступеня завершеності реакції.

Розраховані за рівнянням 2.29 криві зміни вмісту  $n$ -мерів з глибиною перетворення для поліконденсації двох мономерів з  $f = 3$  (рис. 2.9) мають цікаву особливість: масова частка молекул мономера в системі завжди більша частки молекул будь-якого розміру. Взагалі частка довгих молекул завжди менше частки коротших. У той же час ступінь завершеності реакції, при якому масова частка молекул даного розміру максимальна, змінюється в бік більш високих значень  $x$ .

Середньочисловий ( $\bar{P}_n$ ) та середньомасовий ( $\bar{P}_w$ ) ступені полімеризації до точки гелеутворення розраховують за рівняннями:

$$\bar{P}_n = \frac{1}{1-x/f/2}; \quad \bar{P}_w = \frac{1+x}{[1-(f-1)x]}$$

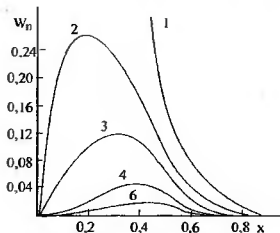


Рис. 2.9. Масова частка oligомерів (цифри біля кривих - ступінь полімеризації) залежно від ступеня завершення реакції для трифункціональних мономерів

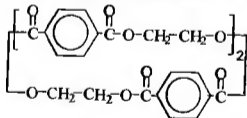
## 3. СПОСОБИ ПРОВЕДЕННЯ ПОЛІКОНДЕНСАЦІЇ

Як і полімеризація, реакція поліконденсації може бути проведена при різних агрегатних та фазових станах реагентів. Нижче будуть розглянуті варіанти поліконденсації в розплаві (блоці), роземульсії та на границі розділу фаз.

## 3.1. Поліконденсація в розплаві (блоці)

Цей вид поліконденсації найбільш вивчений і найбільш розповсюджений як у лабораторії, так і в промисловості. Саме при вивченні поліконденсації в розплаві були встановлені найбільш важливі особливості цього процесу, наведені на попередніх сторінках цієї частини "Полімерної хімії".

У всіх випадках поліконденсація в розплаві ведеться при нагріванні еквімолярної суміші мономерів при температурі на 15-20°C вище за температуру плавлення полімеру, що утворюється. Найкраще процес проводити спочатку в атмосфері інертного газу, а на завершення – у вакуумі. Високі температури сприяють утворенню побічних продуктів, до яких належать згадувані вище макроцикли. Наприклад, при синтезі лавсану утворюється циклічний тример



Вміст тримеру залежить від температури та часу реакції (рис. 3.1).

Високотемпературна поліконденсація в розплаві в більшості випадків застосовується для рівноважних процесів поліконденсації. Якщо кінетика початкових стадій цих процесів добре описується без урахування рівноваги, тоді на завершальних етапах, коли саме утворюються макромолекули, слід враховувати зворотні реакції.

Для ступеня завершення поліконденсації  $x$  існує така залежність

$$\frac{dx}{dt} = k(1-x)^2 - k'x[z], \quad (3.1)$$

де  $k$  та  $k'$  – константи швидкості прямої та зворотної реакції відповідно;  $[z]$  – концентрація низькомолекулярного побічного продукту. З урахуванням рівняння Карозерса (2.3) рівняння 3.1 буде мати такий вигляд:

$$\frac{dP_n}{dt} = k \left[ 1 - \frac{[z]P_n}{K_p}(P_n - 1) \right], \quad (3.2)$$

де  $K_p = \frac{k}{k'}$  – константа рівноваги.

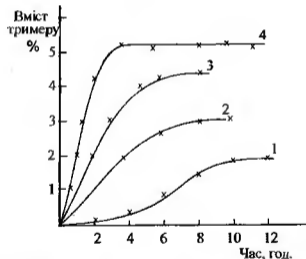


Рис. 3.1. Вміст циклічного тримерного олігоетилентерефталату в процесі синтезу при різних температурах: 1 – 310; 2 – 320; 3 – 330; 4 – 340°C

Головним недоліком поліконденсації в розплаві є різке підвищення в'язкості середовища на заключних стадіях процесу, що приводить до ситуації, коли швидкість взаємодії функціональних груп

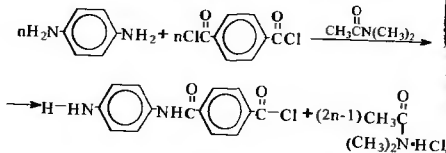
залежить не від їх активності, а від швидкості дифузії макромолекул, що їх містять. Збільшення в'язкості утруднює також вилучення із системи низькомолекулярних побічних продуктів, що необхідно для одержання високомолекулярних полімерів.

### 3.2. Поліконденсація в розчині

Проведення поліконденсації в розчині дозволяє різко зменшити в'язкість середовища і завадити переходу кінетики взаємодії функціональних груп у дифузійну область. Це дозволяє одержувати більш високомолекулярні продукти. Крім того, використання розчинника значно покращає тепловідвід від системи і тим виключає можливість утворення місцевих перегрівів, які виникають при поліконденсації в розплаві і призводять до побічних реакцій.

Підбираючи розчинник, можна інтенсифікувати вилучення низькомолекулярного побічного продукту при рівноважній поліконденсації. Так, при поліконденсації з виділенням води часто використовують розчинники, що дають низькокиплячі азеотропи. Якщо до реакційної суміші додати толуол, що кипить при 110°C, вода буде відганятися у вигляді 20%-го (по воді) азеотропу при 84°C.

Деякі процеси поліконденсації взагалі можуть бути проведені лише в розчині. Наприклад, один із найбільш гермоційних полімерів – полі-*m*-фенілентерефталамід одержують поліконденсацією *m*-фенілендіаміну та терефталілхлориду в середовищі диметилацетаміду:



Як видно з наведеної вище реакції, розчинник тут виконує ще й додаткову функцію – зв'язує низькомолекулярний побічний продукт – хлористий водень.

Підбираючи розчинник, можна в широких межах регулювати швидкість поліконденсації та зводити до мінімуму деякі побічні процеси. До недоліків поліконденсації в розчині можна віднести можливість хімічної взаємодії компонентів реакції з розчинником, зменшення ефективності об'єму реакторів у виробничих умовах, необхідність додаткових стадій виділення полімеру з розчину та регенерації розчинника.

### 3.3. Поліконденсація в емульсії

При емульсійній поліконденсації процес проходить у двофазних системах, де реакційною зоною є повний об'єм диспергованої фази, кожна міцела якої є мікрореактором, де відбувається поліконденсація в розчині. Лімітувальною стадією тут є реакція утворення макромолекул, оскільки процеси масопереносу та дифузії в цих умовах значно швидші. Цей спосіб одержання полімерів головним чином застосовують для нерівноважної (низькотемпературної) поліконденсації. Органічні фази диспергують у воді. Приклади синтезу деяких полімерів емульсійною поліконденсацією наведено в табл. 3.1.

Як видно з таблиці, у водну фазу емульсії завжди додається луг або сіль лужного металу. Це необхідно не тільки для зв'язування HCl, але і для зменшення розчинності у воді органічної фази (висолювання).

Відомі варіанти проведення в емульсії й рівноважної поліконденсації. Наприклад, завершальну стадію синтезу поліетилентерефталату можна проводити в емульсії кремнійорганічної ріднини при високих температурах. У даному випадку диспергованою фазою є розплав компонентів, з яких утворюється цей поліестер. Проведення поліконденсації в таких умовах ізольовує реакційну систему від дії повітря і забезпечує ефективний

тепловідвід. Усе це сприяє збільшенню молекулярної маси та зменшенню коефіцієнта дисперсності  $M_w/M_n$ .

Таблиця 3.1. Реакційні системи емульсійної поліконденсації з ділорангідами дикарбонових кислот

| Другий мономер     | Компоненти водної фази        | Органічна фаза                                 |
|--------------------|-------------------------------|--|
| Фенилендіаміни     | $\text{Na}_2\text{CO}_3$      | ТГФ, тетраметилсульфон, циклогексанон          |
| Біциклічні діаміни | $\text{Na}_2\text{CO}_3$      | бензонітрил, циклогексанон, метилциклогексанон |
| Бісфеноли          | $\text{NaOH}$ , $\text{NaCl}$ | ТГФ, діоксолан                                 |
| Бісфеноли*         | $\text{NaOH}$                 | $\text{CCl}_4$                                 |

\*поліконденсація з  $\text{COCl}_2$  (полікарбонати).

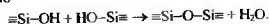
### 3.4. Міжфазова поліконденсація

Якщо компоненти поліконденсації знаходяться у двох фазах, не змішуються, на границі розділу фаз або близько від неї, можливий процес їх взаємодії. Для цього необхідно певне сполучення кінетичних та дифузійних факторів, а саме – швидкість поліконденсації мусить бути значно вища за швидкість дифузії мономерів у середовищі реакційної зони.

**Поліконденсація в системах газ – рідина.** Це найбільш поширені системи, бо газова фаза не є реакційною. Практично процес реалізується продуванням потоку парів одного мономера (нерідко в суміші з інертним газом) через шар розлину іншого мономера, причому залежно від швидкості цього потоку встановлюється бульбашковий або пінний режим. Полімер утворюється практично миттєво, обгортаючи плівкою бульбашку, що проходить крізь рідину. При виході бульбашки з рідини плівка розривається. Для одержання найбільш

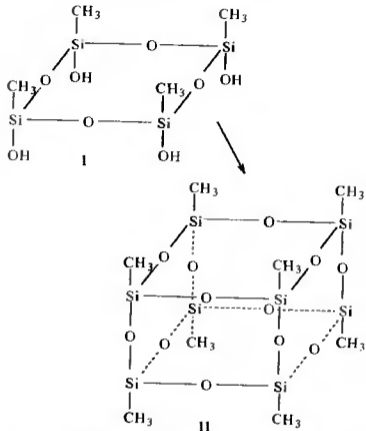
високомолекулярних продуктів підбирають розчинник, в якому газоподібний мономер не розчиняється, або реагує з утворенням речовини, що виходить зі сфери поліконденсації. Наприклад, при пропусканні парів оксалілхлориду через водний розчин гексаметилендіаміну поліконденсація йде виключно на міжфазовій границі, бо у воді оксалілхлорид миттєво гідролізує. Незважаючи на незначний вихід, утворений полімер має високу молекулярну масу, яку не можна досягнути в інших розчинниках, що розчиняють оксалілхлорид без його перетворення.

Специфічним випадком поліконденсації на границі фаз газ – рідина є гідролітична поліконденсація хлорсиланів, наприклад, трихлорметилсилану  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ , пари якого при міжфазовому контакті з водою в пінному режимі утворюють спочатку розчинний силантріол  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_2$ , який далі вступає в гомофункціональну поліконденсацію за схемою



Кінцевим продуктом з виходом 80% є кубічний октамер II, якому, напевно, передує плоский (Z) – тетрагідрокситетраметилциклотетрасилоксан I, який виділити не вдається.

Цікаво, що при простому змішуванні трихлорсилану або його розчину з водою швидко утворюється гель тривимірного полімеру, що відповідає функціональності мономера ( $f = 3$ ). Причина такого незвичайного ходу поліконденсації в тому, що мономер і первинні продукти його поліконденсації, які містять гідроксильні групи, є поверхнево-активними речовинами. У майже мономолекулярному шарі стінки бульбашки піни (поверхні розділу газ – вода) їх гідроксильні й гідрофобні метильні групи орієнтовані у протилежних напрямках. Молекули тетрамеру I знаходяться виключно у Z-формі і при взаємодії дають кубічний октамер II.



**Поліконденсація в системі рідина-рідина.** Найпростіший варіант цієї міжфазової поліконденсації на прикладі одержання найлону-66 введено на рис. 3.2. У склянку наливають спочатку водний розчин гексаметилендіаміну, що містить 5-6% KOH. З допомогою скляної палички на поверхню водного розчину обережно наливають бензольний розчин адипілхлориду. На поверхні розділу рідин миттєво утворюється біла плівка поліаміду. Якщо плівку зачепити і потягнути, то вона буде тягнутися за рахунок безперервного утворення на межі двох фаз найлону-66. Процес буде тривати до повного вичерпання одного чи обох мо-

номерів. При цьому необхідно, щоб швидкості поліконденсації були великими, а процеси масопереносу мономерів у зону реакції були повільними. У наведеному прикладі константа швидкості становить  $3 \cdot 10^4$  л/(моль·с). Мала швидкість дифузії забезпечується нерозчинністю поліамідної плівки та малим коефіцієнтом розподілу гексаметилендіаміну між фазами, який становить 0,07.

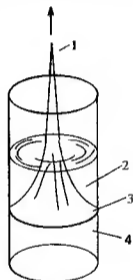


Рис. 3.2. Міжфазова поліконденсація адипілхлориду з гексаметилендіаміном. 1 – плівка найлону-66; 2 – бензольний розчин адипілхлориду; 3 – плівка найлону на границі розділу фаз; 4 – лужний розчин гексаметилендіаміну у воді

Однією з важливих особливостей міжфазової поліконденсації є незалежність молекулярної маси полімеру від співвідношення концентрацій мономерів (порівняйте з рис. 2.6), що має суттєве значення для технологічного втілення цього процесу. У промисловості не знайшов розповсюдження метод одержання полімерних плівок та волокон за принципом, наведеном на рис. 3.2. Якість їх значно гір-



ша, ніж у виробів, отриманих традиційними методами, наприклад формуванням з розплаву завдяки макродефектам (пустоти, порожнини), що виникають при поліконденсації на межі фаз. У той же час такі полімери після переробки часто мають кращі показники і вищу молекулярну масу, ніж поліконденсаційні полімери, одержані іншими способами. Найбільш поширеними промисловими варіантами міжфазової поліконденсації є періодичні або безперервні процеси одночасною подачею у реактор розчинів обох мономерів при високоефективному перемішуванні фаз.

#### 4. ВИРОБНИЦТВО ПОЛІМЕРІВ МЕТОДОМ ПОЛІКОНДЕНСАЦІЇ

Перші синтетичні полімери, які стали випускатися промисловістю на початку ХХ ст. одержувалися з допомогою реакції поліконденсації. Це були феноло-формальдегідні смоли – основа пластмас із загальною назвою *фенопласти* – світове виробництво яких і сьогодні становить мільйони тон. Майже половина полімерів, які випускаються сьогодні промисловістю – поліконденсаційні. Нижче буде розглянуто виробництво деяких найбільш поширених поліконденсаційних полімерів.

##### 4.1. Феноло-формальдегідні смоли

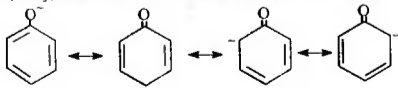
Утворення смол при взаємодії фенолу з формальдегідом уперше спостерігав Адольф Байєр ще в 1872 р., але це викликало у нього, як істинного синтетика-органіка лише негативні емоції – смола це бруд, який заважає одержувати чисті органічні речовини. Але в 1902 р. інший німецький органік Курт Майєр, який з часом стане відомим полімершиком, патентує "Спосіб виробництва смолоподібного продукту, схожого на шелак, з фенолу та розчину формальдегіду" (патент видано в 1906 р.). Це був перший патент на промислове одержання синтетичної смоли, здатної замінити природну екзотичну смолу шелак, на якому тоді базувалася вся лакофарбова промисловість.

У 1889 р. до США приїжджає молодий бельгійський хімік Лео Бекеланд (1863–1944), який починає працювати у фотографічній фірмі, а в 1893 р. засновує власну компанію з виробництва винайде-ного ним фотопаперу. Всесвітню відомість Бекеланду приносить його патент "Тиск та тепло". У цьому патенті, виданому в 1908 р., містилася не тільки інформація про спосіб одержання та твердіння фенолформальдегідної смоли, але й технологія одержання виробів із пластмас, яка використовується і в нашій дні. Прес-порошки, зв'язуючі, наповнювачі... – добре відомі сьогоденні поняття – усі з цього патенту. У 1910 р. Бекеланд одночасно створює фірми "Bakelite-Gesellschaft" у Німеччині та "Bakelite Corp." у США, які починають випускати пресувальні маси (прес-порошки) під товарною назвою "бакеліт". Після холодного формування твердіння велося при 140–180°C і тиску 4–6 атм у так званому бакелізаторі (прообразі сучасної прес-форми) – місткості з паровим обігрівом. Твердіння проходило дуже довго, тому з часом перейшли до гарячого пресування при 160–170°C і тиску 150 атм.

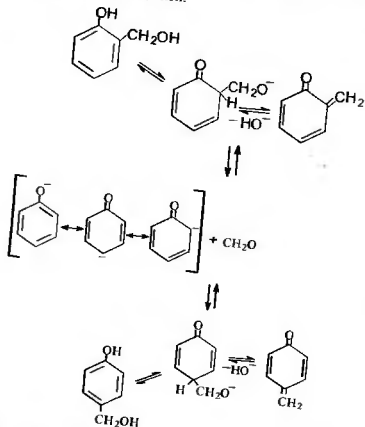
Енергійний бельгієць стає настільки популярним, що в 1924 р. обирається президентом Американського хімічного товариства.

У сучасному виробництві фенолальдегідних смол, крім фенолу, використовують крезол, ксиленоли, резорцин, нафтоли, карбазол; а крім формальдегіду – фурфурол. Основна кількість продукції (>90%) припадає на фенол і формальдегід.

Взаємодія між фенолом та формальдегідом залежить від рН середовища. У лужному середовищі утворюються фенолоспирти із загальною назвою резולי. У цих умовах фенол знаходиться у вигляді аніону фенолу, стабільність якого пов'язана з делокалізацією заряду



Електрофільний формальдегід легко утворює з фенолат-аніоном аддукти, які можуть перетворюватись у метиленхінони – нестійкі сполуки, які не вдається виділити.

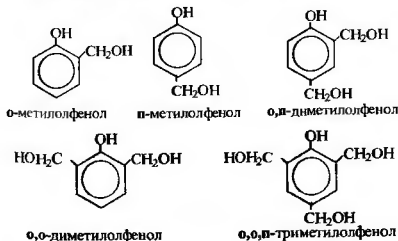


Рівновага наведених реакцій зсунута в бік фенолоспиртів, тому на першій стадії процесу при незначному надлишку формальдегіду утворюється суміш моно-ди- та триметилольних похідних фенолу (резолів) з відносними швидкостями та енергіями активації, наведеними в табл. 4.1.

Таблиця 4.1. Кінетичні параметри взаємодії фенолу з формальдегідом ( $pH > 7$ )

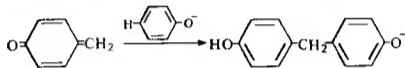
| Реакція                                     | Відносна швидкість | Енергія активації, Дж/моль |
|---|--------------------|----------------------------|
| фенол $\rightarrow$ <i>o</i> -метилолфенол  | 1                  | 88,2                       |
| фенол $\rightarrow$ <i>n</i> -метилолфенол  | 0,5                | 86,1                       |
| <i>o</i> -метилолфенол $\rightarrow$        |                    |                            |
| $\rightarrow$ <i>o,o</i> -диметилолфенол    | 0,9                | 85,3                       |
| <i>o</i> -метилолфенол $\rightarrow$        |                    |                            |
| $\rightarrow$ <i>o,n</i> -диметилолфенол    | 0,7                | 79,74                      |
| <i>n</i> -метилолфенол $\rightarrow$        |                    |                            |
| $\rightarrow$ <i>o,n</i> -диметилолфенол    | 0,9                | 87,7                       |
| <i>o,o</i> -диметилолфенол $\rightarrow$    |                    |                            |
| $\rightarrow$ <i>o,o,n</i> -триметилолфенол | 1,5                | 80,7                       |
| <i>o,n</i> -диметилолфенол $\rightarrow$    |                    |                            |
| $\rightarrow$ <i>o,o,n</i> -триметилолфенол | 0,6                | 80,2                       |

Формули всіх метилолфенолів наведено нижче

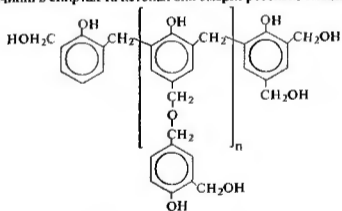


Усі фенолоспирти достатньо стабільні і можуть бути виділені у вільному стані. При співвідношенні фенол : формальдегід = 1 : 1,4 утворю-

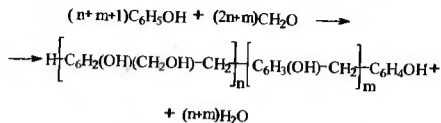
ється суміш, що містить 5-10% незаміщеного фенолу, 10-15% *o*-метилфенолу, 35-40% *p*-метилфенолу, 30-35% *o,p*-диметилфенолу та 4-8% *o,o,p*-триметилфенолу. При довгому стоянні або при більшому вмісті формальдегіду і підвищених температурах починається поліконденсація резолів з виділенням води. Головними проміжними продуктами поліконденсації є метиленхінони, які взаємодіють з фенолом, або метиловими похідними за схемою:



Крім того, метилові групи можуть взаємодіяти і між собою, утворюючи етерні містки. Так можна одержати нерозчинні у воді, але розчинні в спиртах та кетонах олігомерні резольні смоли з  $n = 2$

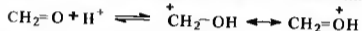


Загальне рівняння поліконденсації фенолу з формальдегідом у лужному середовищі виглядає так:

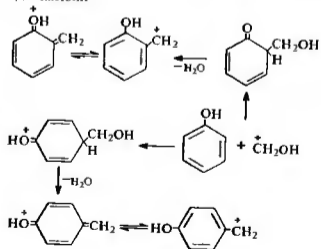


де  $n$  – середня кількість ланок, що містять метилову групу;  $m$  – середня кількість ланок, які не мають метилової групи. Середнє число фенольних ядер у молекулі олігомеру  $(n + m + 1)$  знаходиться у межах від 4 до 10.

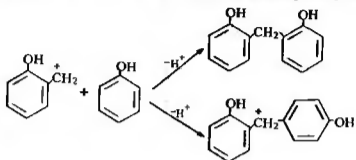
Інша картина спостерігається у кислому середовищі. Тут спочатку протонується формальдегід утворюючи резонансно стабілізований катіон



Такий катіон є сильним електрофілом здатним замінювати атоми водню у фенолі. Утворені ним метилові похідні швидко відщеплюють воду утворюючи високореакційні проміжні продукти – *o*- та *n*-хінометидні катіони



Таким чином, у кислому середовищі метилольні похідні існують неможливо, а утворені з них катіони взаємодіють з іншими молекулами фенолу:



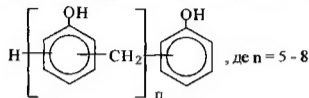
Відносна швидкість цих реакцій та енергії активації наведено в табл. 4.2.

Таблиця 4.2. Кінетичні параметри взаємодії фенолу з формальдегідом (pH < 7)

| Реакція  | Відносна швидкість | Енергія активації, кДж/моль |
|--|--------------------|-----------------------------|
| фенол → <i>o</i> -метиллолфенол                        | 1                  | 93,5                        |
| фенол → <i>n</i> -метиллолфенол                        | 1,2                | 79,6                        |
| <i>o</i> -метиллолфенол →<br>→ 2,2'-діоксидифенілметан | 4                  | 96,0                        |
| <i>o</i> -метиллолфенол →<br>→ 2,4'-діоксидифенілметан | 24                 | 78,0                        |
| <i>n</i> -метиллолфенол →<br>→ 4,4'-діоксидифенілметан | 56                 | 72,5                        |
| <i>n</i> -метиллолфенол →<br>→ 2,4'-діоксидифенілметан | 10                 | 79,3                        |

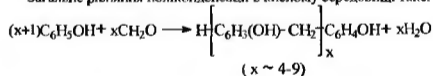
Як видно з табл. 4.2, швидкість утворення діоксидифенілметанів у багато разів перевищує швидкість утворення метилольних похідних. Цим і пояснюється неможливість існування останніх у кислому

середовищі. Діоксидифенілметани утворюються лише при значному надлишку фенолу. При незначному надлишку фенолу, наприклад, 1,25:1 утворюються лінійні олігомери такої будови:



Такі олігомери одержали назву "новолаки", бо вперше були запропоновані як замітники природної смоли – шелаку, яка використовувалась у виробництві лаків. Приєднання фенольного ядра до ланцюга макромолекули (*o*- або *n*-) залежить від умов поліконденсації. Для одержання новолаків з високим вмістом *o*-зв'язків (таким олігомерам віддається перевага завдяки найкращим властивостям) поліконденсацію проводять при pH = 4-7 у присутності оксидів та гідроксидів Zn, Mg або Al. У сильнокислому середовищі (pH < 0,5) утворюються *n*-*n*'-новолаки.

Загальне рівняння поліконденсації в кислому середовищі таке:



#### 4.2. Фенопласти

Описані вище олігомери служать основою (за'язуючими) для наповнених пластмас – фенопластів. Залежно від наповнювача фенопласти поділяються на три типи: з порошковим наповнювачем (преспорошки), з волокнистим наповнювачем (волокніт, фаоліт та ін.) та з листовим наповнювачем (шаруваті пластмаси). Окрему групу складають пінофенопласти (поропласти) та сотофенопласти (газонаповнені матеріали у формі сот).

**Прес-порошки.** Зв'язуючими для прес-порошків можуть бути як новолачні, так і резольні олігомери. Для покращання експлуатаційних характеристик фенопластів до зв'язуючих додають модифікуючі добавки – полівінілхлорид, полівінілбутіраль, епоксидні смоли.

Основним наповнювачем для прес-порошків є деревинне борошно, до якого для збільшення термостійкості додають азбест, мумію (мінерал, що містить оксиди заліза), кізельгур, каолін або тальк. Для поліпшення зовнішнього вигляду виробів з фенопластів до композицій можна додавати барвники.

Якщо зв'язуючі – новолачи, обов'язково слід додавати отверджувач. Отверджувачем найчастіше служить уротропін, при термічному розкладі якого олігомери зшиваються за допомогою диметилен- і триметиленаміних груп. Крім уротропіну, до прес-порошку можуть додаватися прискорювачі твердіння – оксиди кальцію або магнію. У випадку резольних зв'язуючих уротропін вводити не обов'язково і можна обмежитися лише прискорювачами.

Приблизний склад прес-порошку (мас. %):

|                             |       |
|-----------------------------|-------|
| Зв'язуючі.....              | 40–50 |
| Барвники.....               | 0–5,5 |
| Наповнювачі.....            | 41–49 |
| Уротропін.....              | 0–7   |
| Прискорювачі твердіння..... | 1–3   |

Існують також високонаповнені прес-порошки, що містять більше 80% наповнювача. З композицій, що містять, наприклад, 95-97% кварцового піску, виготовляють форми для лиття.

Новолачні та резольні прес-порошки відносяться до групи матеріалів, що носять загальну назву *реактопласти*. Термін витримки виробу з реактопласту при пресуванні вимірюється у хвилинах на 1 мм його товщини. Для фенопласту він складає 0,3–1,0 хв/мм при температурі 150-160°C.

**Волокнисті фенопласти.** Для цих матеріалів наповнювачами можуть бути волокно рослинного походження (волокніт), скляне волокно (скловолокніт), синтетичні волокна (органоволокніт), вуглецеве волокно. Наприклад, поширений антикорозійний кислото-

стійкий волокнистий фенопласт *фаоліт* являє собою композицію резолів з різними видами азбестового волокна.

**Шаруваті пластики.** Залежно від наповнювача розрізняють такі типи шаруватих фенопластів: на основі паперу – *гетінакс*; на основі текстильних виробів – *текстоліт*; на основі склотканини – *скло-текстоліт*; на основі деревного шпону і волокон різної природи – *деревношаруваті пластики*.

**Пінофенопласти.** Виробництво цих матеріалів реалізується двома способами: безпресовим – на основі твердих новолачних олігомерів та заливальним – на основі рідких резолів. У першому способі новолачи змішуються з уротропіном, а іноді з каучуком і сіркою (остання додається для вулканізації). Газоутворювачем найчастіше служить добре відомий диніз, який також широко застосовують як ініціатор радикальної полімеризації. Композиції засипають у форми, де при 100-110°C проходить спінювання.

За другим способом рідку композицію з резолів, отверджувачів (суміш соляної та фосфорної кислот з карбамідом) та низькокиплячої рідини, наприклад пентану, заливають на транспортну стрічку, що рухається через гарячу зону, де проходить спінювання і твердіння, а потім охолоджується.

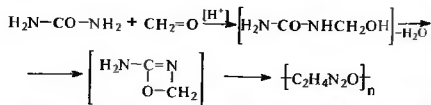
Технологія виробництва фенопластів лягла в основу одного з найбільш важливих сучасних напрямів полімерної науки – створення *композиційних матеріалів*. Цим пояснюється значний об'єм тексту, присвячений фенопластам у підручнику.

#### 4.3. Амінопласти

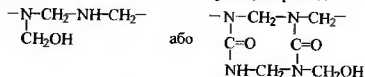
Як і фенопласти реактопластами є композиції на основі сечовино- та меламіно-формальдегідних олігомерів – *амінопласти*.

Взаємодія формальдегіду із сечовиною, як і з фенолами, залежить від рН середовища. У лужному (рН 11-13) утворюється монометилосечовина  $\text{H}_2\text{NCONHCH}_2\text{OH}$ . У слаболужному або нейтральному (рН 7-8) – диметилосечовина  $\text{HOCH}_2\text{NCONHCH}_2\text{OH}$ . У кислому середовищі (рН < 3) спочатку утворені метилосечовини швидко дегідратуються і полімеризуються з утворенням нерозчинних і не-

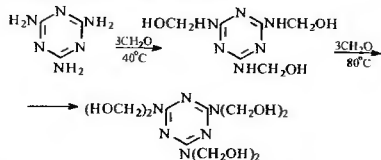
плавких продуктів нерегулярної будови, що не мають практичного значення:



Моно- та диметилосечовини – білі кристалічні продукти, що розчиняються у воді та метанолі. В умовах виробництва – взаємодії сечовини з 30%-им формаліном – метилосечовини з розчинів не виділяють і олігомеризують при pH = 6-6,2 з виділенням води і утворення суміші олігомерів різної будови, наприклад:



Меламін реагує з формальдегідом аналогічно сечовині й лише у лужних та нейтральних середовищах може утворювати триметильні похідні (моно- і ді- виділити не вдається), а при підвищених температурах (80°C) – гексаметильні:



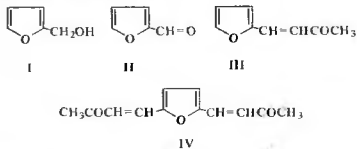
Олігомеризація метильних похідних меламіну, як і для похідних сечовини, проходить у водних слабкокислих розчинах.

Таким чином, зв'язуючими для аміноластів служать частково випарені водні розчини сечовино- та меламіно-формальдегідних олігомерів. Завдяки спеціальній технології одержують і тверді олігомери, але завдяки великій собівартості вони не мають широкого розповсюдження.

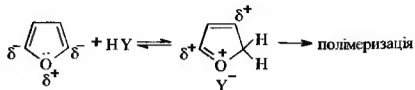
Композиційні матеріали на основі сечовинних та меламіних олігомерів – аміноласти випускаються в асортименті, аналогічному описаним вище фенопластам. Твердіння аміноластів термічне. Значно прискорюють твердіння протонні кислоти та кислоти Льюїса.

#### 4.4. Фуранові смоли

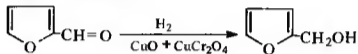
До фуранових смол відносяться олігомерні продукти, що утворюються з фурилового спирту (I), фурфуролу (II) та фурфулідену (III) і діфурфуліденацетону (IV).



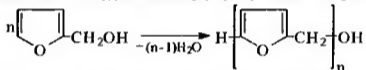
Здатність фурану та його похідних осмолятися в присутності кислот (т. зв. ацидофобність) була відома з моменту відкриття фурфуролу Доберейнером у 1832 р. Це пов'язано з дуже слабкою ароматичністю фурану – його енергія резонансної стабілізації – 80 кДж/моль – значно менша ніж у бензолу (150 кДж/моль) і найменша серед п'ятичлених гетероциклів – тіофену (120 лДж/моль) та піролу (110 кДж/моль). Найбільша електронна густина у фурані знаходиться в α-положенні, куди він легко протонується з руйнуванням стабілізованої ароматичної системи, після чого відбувається подальша полімеризація активної дієнової системи:



**Фурилові смоли.** Вихідну сировину для виробництва фурилових смол – фуриловий спирт (т. кип. 171-172°C) у промисловості одержують гідруванням фурфуролу.



Протонні кислоти, ангідриди кислот та кислоти Льюїса викликають гомополіконденсацію фурилового спирту з утворенням олігомерів:

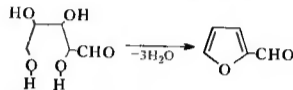
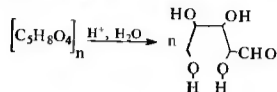


Типовим олігомером такого типу є смола ФЛ-2, яку одержують у присутності 3-4% малеїнового ангідриду. Отвердіння ФЛ-2 проводять при 120-140°C малеїновою кислотою. На холоді цей процес проходить під впливом солянокислого аніліну або мінеральних протонних кислот.

Смола ФЛ-2 використовується як зв'язуюче для виготовлення шаруватих пластиків, як антикорозійна замазка з наповнювачами (графітом або азбестом) та як клей.

**Фуффурольні смоли.** Фуффурол є єдиним похідним фурану, що випускається промисловістю. Сировина для його отримання – відходи сільськогосподарської продукції – залишки кукурудзяних качанів, соняшникова лузга, солома, а також очерет, деревина. Усі ці природні продукти містять пентозани – полісахариди, побудовані із залишків пентоз, головним чином L-арабінози (арабани) та D-ксилози (ксилиани). При обробці пентозанів горячою соляною кисло-

тою йде їх гідроліз з подальшою дегідратацією і утворенням фурфуролу, який відганяють з водяною парою.

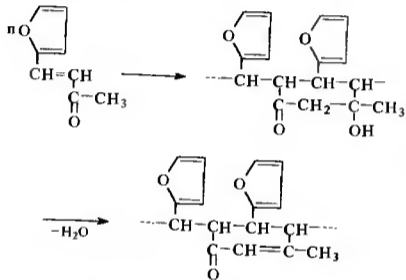


Фуффурол – прозора рідина (t. кип. 161°C) з приємним запахом свіжого печеного хлібу – при стоянні з часом темніє і загущується за рахунок окиснення і полімеризації. У присутності кислот, солянокислого аніліну, хлориду цинку та інших іонних сполук фуффурол швидко полімеризується утворюючи чорний негнучкий та нерозчинний полімер невизначеного складу. Ця властивість фуффуролу використовується для ущільнення ґрунтів та виготовлення сумішей-герметиків.

Плавікі та розчинні олігомери фуффуролу з  $\bar{M}_n$  від 500 до 12000 одержують нагріванням його до 120-140°C у присутності уротропіну (олігомер ФГ-1) або інших амінів. Такі олігомери твердіють при підвищених температурах у присутності кислот речовин або без них з утворенням термостійких полімерів просторової будови з високою деформаційною стійкістю.

Фуффурольні олігомери використовують як зв'язуючі у виробництві прес-порошків, що можуть вміщувати від 50 до 95% наповнювача – каоліну, графіту, азбесту та ін. У композицію додають до 5% від маси олігомеру отверджувача, наприклад бензолсульфокислоти. Пресування проводиться при 180-250°C.

**Фурфурацетонові смоли.** Наведені вище продукти кротонової конденсації фурфуролу з ацетоном III та IV одержують у водних розчинах у присутності їдких лугів. При нагріванні до 180–190°C монофурфуліденацетон (III) перетворюється за рахунок розкриття подвійних зв'язків та часткової конденсації карбонільних груп у плавкі та розчинні олігомери:



За тих же умов, але з більшою швидкістю, проходить олігомеризація діфурфуліденацетону (IV). Однак при цьому в кожній молекулі мономеру розкривається лише один подвійний зв'язок.

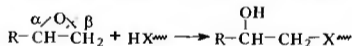
На основі фурфурацетонівих олігомерів виготовляють прес-матеріали з різними мінеральними наповнювачами – скло- або вуглецевим волокном, графітом, азбестом та ін.

Значне розповсюдження також знайшли композиції з фурфурацетонівими мономерами (III та IV), серед яких найпоширенішим є пластбетон. Пластбетон виготовляється подібно цементному бетону. У бетономішалку завантажують пісок з гравієм та після перемішування додають 1-2% від їх маси фурфуролу і слідом за ним від 10 до

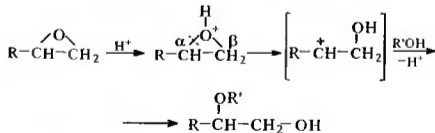
20% мономеру. Після утворення однорідної суміші додають 25-50%-ний розчин безізосульфокислоти в ацетоні. Одержану бетонну масу наносять на поверхню об'єкта, де вона швидко твердіє, або загрузають у форми, з яких після твердіння вилучають готові вироби. Швидкість твердіння залежить від кількості доданої кислоти. Процес особливо затримується, якщо в бетоні присутня волога.

#### 4.5. Епоксидні смоли

Епоксидними смолами звуться олігомери, що містять у молекулі не менше двох епоксидних груп. Найбільш поширеним методом введення таких груп в олігомери є взаємодія епіхлоргідрину з багатофункціональними сполуками, що містять активні атоми водню, а саме -OH, -COOH, -SH, -NH<sub>2</sub> та ін. з наступним дегідрохлоруванням лугом. Взаємодія таких функціональних груп (-XH) із заміщеними епоксидами в лужному та нейтральному середовищі відбувається за правилом Красуського з розривом β-зв'язку (механізм S<sub>N</sub>2):

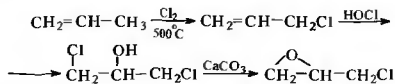


У кислому середовищі протонується епоксидний кисень і приєднання, наприклад, спирту R'OH йде з розривом α-зв'язку завдяки утворенню більш стабільного карбокатиону (механізм S<sub>N</sub>1):



Епіхлоргідрин (ЕХГ) у промисловості одержують з пропілену:

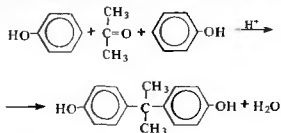




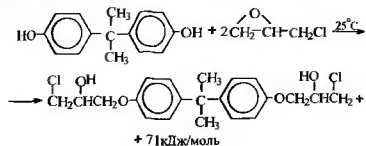
Епоксидні смоли на основі бісфенолу А (діанові епоксидні смоли).

Перші епоксидні смоли були синтезовані на швейцарській фірмі Де Трей Фререс П.Кастаном у 1936 р. взаємодією ЕХГ з бісфенолом А (діаном). Промислове виробництво таких смол почалося в США у 1946 р. Цікаво, що і в наш час, коли випускаються десятки видів епоксидних смол, найбільшу їх частку (близько 80%) складають діанові смоли.

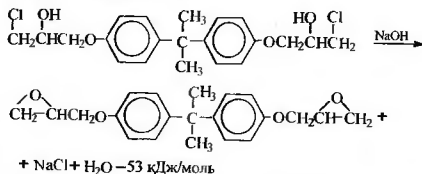
Бісфенол А, або 2,2-біс(п-гідроксифеніл)пропан одержують конденсацією двох мольів фенолу з молем ацетону в кислому середовищі:



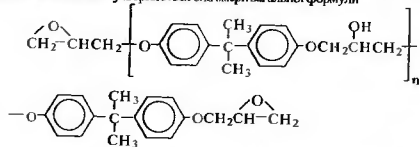
Поліконденсація бісфенолу з ЕХГ проходить з розкриттям епоксидного циклу та наступним дегідрохлоруванням кінцевих груп. У найпростішому випадку, коли ЕХГ додається в звичному надлишку, утворюється дигліцидиловий етер бісфенолу



Утворені хлоргідринні групи знов замикаються в епоксидні лугом з поглинанням тепла:



Загальний тепловий ефект становить 18 кДж/моль, тобто поліконденсація екзотермічна. Утворені епоксидні групи зветься гліцидильними. При зменшенні кількості ЕХГ утворюються олігомери загальної формули



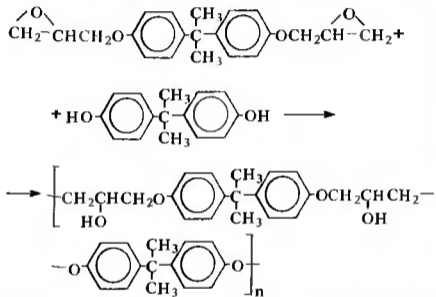
Ступінь полімеризації (n), молекулярні маси ( $\bar{M}_n$ ) та відсоток епоксидних груп олігомерів наведеної вище формули залежать від співвідношення епіхлоргідрин / бісфенол [ЕХГ]/[БФ]:

| [ЕХГ]/[БФ] | $\bar{M}_n$ | n   | % епоксигруп |
|------------|-------------|-----|--------------|
| 10,1:1     | 370         | 0,1 | 21-23        |
| 2,0:1      | 450         | 0,4 | 17-19        |
| 1,72:1     | 791         | 1,6 | 9-11         |
| 1,57:1     | 908         | 2,0 | 7-9          |
| 1,22:1     | 1400        | 3,7 | 5-6          |

1,15:1      2900      8,8      2-2,8

Бісфенольні епоксидні смоли з  $\bar{M}_n < 800$  – в'язкі рідини, з більшою молекулярною масою – тверді речовини. Практичне значення мають олігомери з  $\bar{M}_n$  від 400 до 1000.

Існує більш сучасний альтернативний метод синтезу діанових епоксидних олігомерів поліконденсацією в розплаві:



За умови високої чистоти мономерів цей метод дозволяє одержувати відповідні полімери з  $\bar{M}_n$  до 50000, але це вже не епоксидні смоли, бо концентрація в них кінцевих епоксидних груп мізерна. Такі полімери можуть зашиватися (вулканізуватися) за рахунок гідроксильних груп і тому запропоновані як покриття.

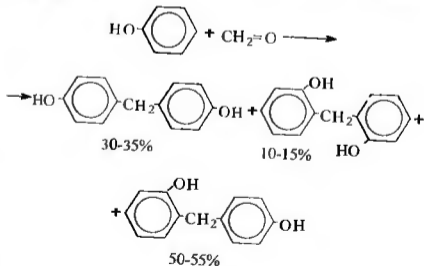
Діанові (бісфенольні) епоксидні смоли випускаються під маркою ЕД. Цифри, які стоять поруч з цією аббревіатурою, означають приблизний відсоток епоксидних груп. Технологічний процес одержання рідких епоксидних смол ЕД-16 та ЕД-20 складається з таких етапів:

дій: дозування сировини, поліконденсація, промивка олігомеру, відгонка води, промивка та сушіння олігомеру.

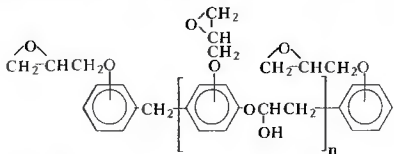
У реактор вводять розраховані кількості бісфенолу та ЕХГ. Суміш нагрівають до 50-55°С і додають водний розчин NaOH із розрахунку 2 моля на моль бісфенолу. Поліконденсацію проводять при 60-65°С з перемішуванням. Контроль процесу проводять за вмістом NaOH в реакційній системі.

По закінченні поліконденсації ЕХГ відганяють з водою і олігомер промивають водно-толуольною сумішшю для вилучення залишків NaCl та NaOH. Органічний шар відділяють і відганяють залишки води у вигляді азеотропу з толуолом. Температура маси в реакторі в кінці процесу мусить сягати 110-120°С. Толуол від олігомеру відганяють у вакуумі.

Новолачні епоксидні смоли одержують за схожою методикою з новолаків (див. розд. 4.1.1). При значному надлишку фенолу утвориться суміш найпростіших гомологів новолаків, яка одержала назву бісфенол F

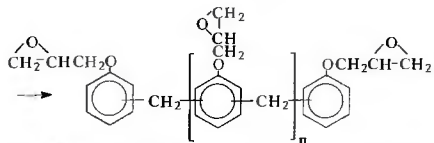
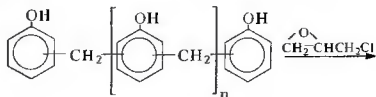


При взаємодії бісфенолу F з надлишком ЕХГ утворюється рідка суміш епоксидних смол загальної формули:

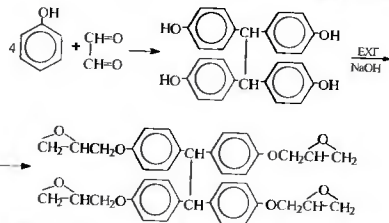


де  $n \equiv 0, 1, 5$ .

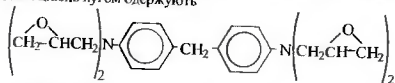
Рідкі ( $n = 0, 2$ ) та тверді ( $n > 3$ ) епоксидні смоли одержують з вищих новолаків



З підвищенням молекулярної маси новолаку зростає функціональність епоксидної смоли. Тетрафункціональні епоксидні смоли одержують обробкою епіхлоргідрин (ЕХГ) продукту конденсації фенолу з гліоксалем за схемою:



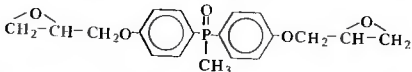
Обробкою ЕХГ метилендіаніліну з подальшим замиканням епоксидних циклів лугом одержують



$N,N,N',N'$ -тетрагліцидил-4,4'-діанілінометилен (ТМДА)

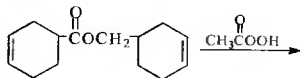
ТМДА використовують як зв'язуюче для шаруватих пластиків армованих вуглецевим волокном або графітом, які широко використовуються у військовій справі.

Як конструктивні адгезиви, що мають високу вогнестійкість, використовують фосфоромісні епоксидні смоли, наприклад, біс(3-гліцилдифлоксифеніл)метилфосфіноксид

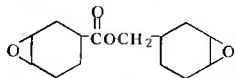


Фосфорилвані епоксиди мають мале димоввдління та високе кококсове число.

У промисловості також випускаються циклоаліфатичні епоксидні смоли за реакцією Прилежаєва – обробкою циклоолефінів перкислотами:

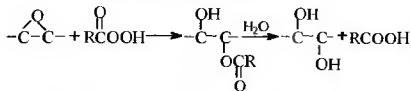


3'-циклогексеїл-3-циклогексеїлкарбоксилат (ЦГ)



3',4'-епоксидциклогексилметил-3,4,-епоксидциклогексанкарбоксилат (ЕЦГ)

ЦГ обробляють 25% розчином пероцтової кислоти в ацетоні протягом 2 год. при 20°C. Після цього реакційну суміш охолоджують до -11°C і витримують при цій температурі 16 год., після чого вводять у реактор з етилбензолом, киллячим у вакуумі при 40-45°C. Під час введення суміші, ацетон, оцтова кислота та залишки пероцтової кислоти відганяються разом з етилбензолом. Усе це необхідно, щоб звести до мінімуму вторинну реакцію, що проходить з розкриттям циклу:

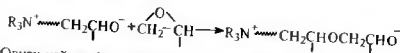


Отверджування епоксидних смол може проходити як за полімеризаційним, так і поліконденсаційним механізмом.

Отверджувачами можуть бути ініціатори як аніонної, так і катіонної полімеризації. Перші – це основи Льюїса, найчастіше третинні аміни, які з епоксидними групами утворюють цвіттер-іони:



з подальшим ростом за схемою

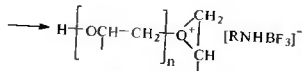
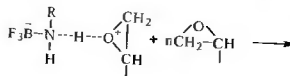
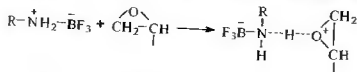


Однак найчастіше третинні аміни використовують як прискорювачі поліконденсаційних процесів у комбінації з ангідридами або дицианамідами.

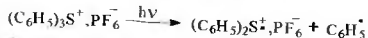
Кислоти Льюїса отверджують епоксидні смоли за механізмом катіонної полімеризації. Зручно використовувати солі цих кислот, наприклад, агресивний газ трифтористий бор утворює з летким етиленом кристалічну стійку внутрішню сіль:



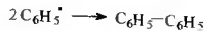
Такі солі отверджують епоксидні смоли при 80-100°C за схемою:



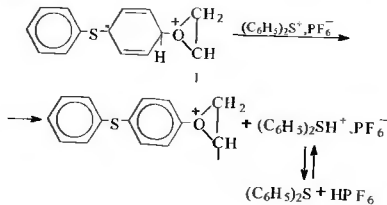
Усе більше застосування для твердіння епоксидних смол знаходять фотоініційована катіонна полімеризація. Для цього використовують фототропні арилїодонієві  $Ar_2I^+Y^-$ , або арилсульфонієві  $Ar_2S^+Y^-$  солі. Під дією UV-випромінювання така сіль (наприклад, трифенілсульфонієва) розкладається на катіон-радикал та фенільний радикал



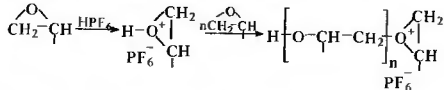
Фенільний радикал миттєво рекомбінує, а в подальшому процесі бере участь резонансно стабілізований катіон-радикал:



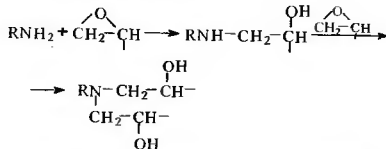
Цей катіон-радикал здатний утворювати з епоксидом оксонієвий активний центр і відщеплювати атом водню з виділенням більш активного ініціатора – протонної кислоти



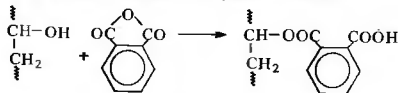
Протонна кислота ініціює подальший процес:



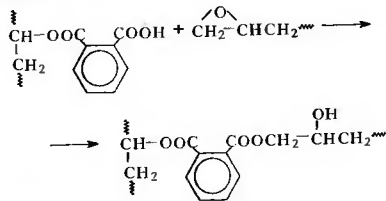
І все ж найбільш поширеними способами твердіння епоксидних смол є поліконденсаційні процеси. Отверджувачами такого типу можуть бути первинні та вторинні аміни, які на холоді здатні розкрити епоксидний цикл за схемою:



Для отвердження епоксидних смол часто використовують ангідриди дикарбонівих кислот. Більш широке застосування знайшли малеїновий, фталевий, тетрагідрофталевий та піромелітові ангідриди. Без каталізатора процес починається лише вище  $150^\circ C$ . У присутності третинних амінів твердіння під дією ангідридів значно прискорюється і проходить при  $100^\circ C$  та нижче. Процес починається із взаємодії ангідриду з вторинними гідроксилами смоли:



Утворені карбоксильні групи активно реагують з епоксидними, утворюючи просторову сітку. Для досягнення максимального отвердіння треба додавати 0,85 моля ангідриду в розрахунок на одну епоксидну групу

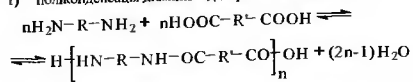


#### 4.6. Поліаміди

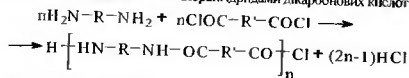
Поліаміди – гетероланцюгові полімери, що містять у головному ланцюзі амідні групи  $-\text{CO}-\text{NH}-$ , одержують як полімеризацією, так і поліконденсацією. Полімеризаційні поліаміди, серед яких найбільше значення має найлон-6, розглянуто в ч. 2 підручника. Нижче розглядається виробництво поліконденсаційних поліамідів.

Реакції поліконденсації, що ведуть до утворення поліамідів, носять спільну назву *поліамідування*. Серед них найбільше технологічне значення мають такі:

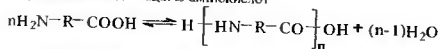
- 1) поліконденсація діамінів з дикарбоновими кислотами



- 2) поліконденсація діамінів з хлорангідрідами дикарбонових кислот



- 3) гомополіконденсація  $\omega$ -амінокислот

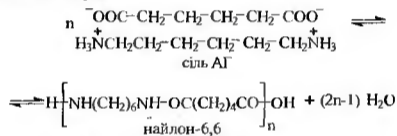


Методи синтезу та технологія виробництва поліамідів були розроблені У.Карозерсом і в середині 30-х рр. фірма Дюпон починає масовий випуск першого синтетичного волокна – найлону-6,6. Карозерс запропонував назву "найлон" (nylon), використавши аббревіатури назв міст Нью-Йорка (N.Y.) та Лондона (Lon.), де велися роботи зі створення волокна. Цифри, що стоять після назви, означають кількість атомів вуглецю що знаходяться між атомами азоту в ланцюзі поліаміду. Найлон-6,6 – полігексаметиленадіпамід – одержуєть реакцією гетерополіконденсації між гексаметилендіаміном та адипіновою кислотою – мономери, що містять по 6 атомів вуглецю. Якщо поліамід одержуєть гомополіконденсацією або полімеризацією з одного мономера, то в назві присутня лише одна цифра, наприклад, полікапрамід (капрон) згідно номенклатури Карозерса має назву найлон-6.

##### 4.6.1. Найлон-6,6

Вище ми вже зупинялися на важливій проблемі гетерополіконденсації – співвідношенні мономерів: уже зовсім незначне відхилення від еквімолярності призводить до різкого зменшення молекулярної маси. При виробництві найлону-6,6 такої проблеми нема, бо адипінова кислота з гексаметилендіаміном утворюють сіль (сіль АГ), яка і є вихідною речовиною для поліконденсації. Практично це гомополіконденсація. Сіль АГ одержують змішуванням 20% і 50%-го розчинів у метанолі адипінової кислоти та гексаметилендіаміну відповідно. Нейтралізація проходить з виділенням тепла, після чого розчин охолоджують і погано розчинна в холодному метанолі сіль АГ

майже повністю (95%) випадає в осад. Чиста сіль АГ – білі кристали з  $t_m$ , 191°C, легко розчиняється у воді. І сіль, і її водний розчин можна довгий час зберігати при кімнатній температурі. Поліконденсацію проводять в автоклаві в атмосфері чистого азоту, поступово підвищуючи температуру спочатку до 220 і через 2 год. до 270°C. За такої температури реакція проходить практично до кінця і при досягненні рівноваги утворюється полімер, що містить менше 1% мономеру та низькомолекулярних сполук. Для такого полімеру не потрібен тривалий та трудомісткий процес відмивання від низькомолекулярних домішок, необхідний при одержанні інших поліамідів, наприклад найлону-6.



Розплав поліаміду через фільтер у вигляді джгутів продавлюють у ванну з водою. Джгути ріжуть на кришку і сушать.

Найлон-6,6 переробляється всіма видами переробки термопластів. Крім волокна, з нього роблять пластики та плівки.

Простота і надійність технології одержання найлону-6,6 забезпечили цьому полімеру лідерство серед інших поліамідів. У США, наприклад, у 1990 р. було вироблено 81 тис. т найлону-6,6; 52 тис. т найлону-6 і 17 тис. т усіх інших поліамідів.

У промисловості випускаються також найлони 11; 12; 6,8; 6,10 та 6,12.

Основна кількість найлонів іде на виробництво волокон. Природні волокна все ще служать еталоном для порівняння щодо будь-якого текстильного виробу. Натуральний шовк складається з гладких "нескінчених" волокон з максимальною довжиною 4000 м. Такі нескінченні волокна звуться філаментними нитками, або моноволокнами. Волокна вовни завдовжки не більше 13 см. Вовняна нитка

це велика кількість скручених між собою коротких волокон. Таке волокно звється штапельним. Штапельним є і бавовняне волокно.

Поліамідні волокна (як й інші хімічні волокна) можуть випускатися обох типів, але первинним завжди є моноволокно, яке формується з розплаву при 250-300°C. Випускаються моноволокна з товщиною від 0,05 до 2 мм. Шовкоподібний текстиль на основі тонкого поліамідного моноволокна йде на панчішно-шкарпеткові вироби. Зовнішній вигляд такого текстилю залежить від форми поперечного розтину волокна. Блиск та глясуючість тканин з природного шовку пов'язана з трикутним поперечним розтином його волокон, завдяки якому вони відбивають світло у всі боки подібно граням кришталю. Трикутний розтин робить шовк приємним на дотик і поєднує шелест шовкової тканини. Кругле моноволокно виглядає завжди матовим. Для створення блискучих волокон, схожих на шовк, поліамідне волокно формують через фільтри з трикутним розтином. Ще блискучіші волокна типу лайкра одержують завдяки фільтрам із зіркоподібними поперечними розтинами.

Більш грубе поліамідне моноволокно йде на виготовлення рибальських сіток, канатів, шинного корду та ін.

На основі поліаміду-6,6 уперше було одержано високооб'ємне волокно еластик. Процес проходить у три стадії: сукання нитки – до 4000 сукань на 1 м; тепла обробка закрученої нитки; розкручування нитки у зворотному напрямку. При першому суканні у волокон виникають високі механічні напруги, які знімаються подібно завивці термообробкою. Сукання у зворотному напрямку знову викликає напруги, які вже термічно не знімають. У результаті нитка приймає спіралеподібну форму, розтяжність (до 400%), пухнастість та високий питомий об'єм.

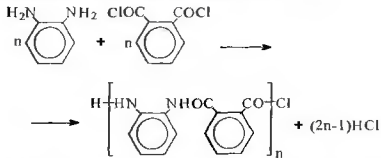
Для виготовлення змішаних тканин на основі вовни та бавовни використовують штапельні поліамідні волокна, які одержують розрізанням моноволокна на спеціальному устаткуванні.

Молекулярна маса промислового найлону-6,6 близько 25000. Ступінь кристалічності регулюється умовами витяжки волокна. З ростом кристалічності зростає його жорсткість та міцність на роз-

рив. Наприклад, для рибальської лиски потрібно 90% кристалічності, для жіночої білизни – 20-30%, для колготок – 60-65%.

4.6.2. Ароматичні поліаміди

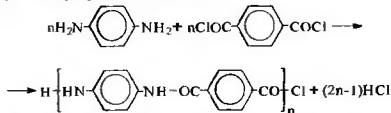
"Найлонова" номенклатура Карозерса придатна лише для алифатичних поліамідів, які довгий час були єдиними представниками цього класу полімерів. У 1967 р. фірма Дюпон починає випуск під торгового маркою "номекс" волокна на основі полі(м-феніленізофталаміду). Таке ж волокно в 70-х рр. починає випускатися в СРСР під назвою "фенілон". Синтез полімеру реалізується з допомогою нерівноважної поліконденсації м-фенілендіаміну з хлорангідридом ізофталевої кислоти. Реакція проходить з великою швидкістю (1-10 хв.), яка залежить від перемішування реакційної маси. При збільшенні інтенсивності перемішування збільшується вихід та молекулярна маса полімеру. Хлористий водень, що отримують під час реакції, необхідно зв'язувати або вилучати, оскільки він може викликати обрив зростаючого ланцюга.



Фенілон має значно вищу термостійкість та розривну міцність, ніж алифатичні найлони. Майже для всіх матеріалів розривна міцність вимірюється в одиницях сили (напруги), віднесених до площі, наприклад МПа (Мегапаскалях), тобто Н/мм<sup>2</sup>. Але у текстильників ця величина традиційно (неввічливо) вимірюється в одиницях, що характеризують "питому розривну напругу", – гтекс, де текс – лінійна густина нитки – дорівнює масі в

грамах відрізка волокна в 1 км. Часто замість тексів використовують застарілий термін *денсь* – маса відрізка в 9 км.

Особливо міцним волокном виявився розроблений фірмою Дюпон у 70-х рр. ароматичний поліамід кевлар з п-фенілендіаміну та терефталілхлориду за такою схемою:



Усі ароматичні поліаміди одержують двома методами: міжфазовою поліконденсацією в емульсії або поліконденсацією в розчині. За першим методом розчин хлорангідриду дикарбонової кислоти в інертному нерозчинному у воді розчиннику змішують при охолодженні з водним розчином діаміну, який містить соду або луг для зв'язування НСl. Суміш енергійно перемішують у присутності емульгатора. Синтез закінчується через 1-2 хв., після чого полімер висаджують, промивають водою і сушать під вакуумом при 110-120°C упродовж 2 год.

За другим методом розчини діаміну та хлорангідриду в диметилацетаміді (диметилформагід не придатний, бо реагує з хлорангідридом) змішуються при охолодженні до -15°C. НСl, що виділяється, зв'язується розчинником, утворюючи солянокислий диметилацетамід, який частково випадає. Процес закінчується через 40-60 хв., після чого розчин фільтрують і нейтралізують. Висаджений полімер промивають та сушать.

Усі ароматичні поліаміди плавляться вище 400°C з частковою деструкцією, тому на відміну від найлонів відповідні їм волокна формують з розчинів. Особливі проблеми виникають з високомодульним кевларом, який не розчиняється в жодному з відомих органічних розчинників. Волокно кевлар формують з розчину концентрованої сірчанної кислоти.

У табл. 4.3 наведено деякі властивості поліамідних волокон.



Таблиця 4.3. Властивості волокна одержаного з різних поліамідів

| Волокно          | Модуль пружності, ГПа | Розривна міцність, МПа | Гранична температура експлуатації, °С |
|------------------|-----------------------|------------------------|---------------------------------------|
| Найлон-6,6       | 6                     | 800                    | 100-120                               |
| Фенілон (номекс) | 55                    | 1100                   | 350-400                               |
| Кевлар           | 150                   | 2800                   | 300-350                               |

#### 4.7. Поліестери

Поліестери відносяться до широкого класу органічних поліконденсаційних полімерів, що містять естерні групи  $-CO-O-$ , розподілені регулярно або випадково вздовж полімерного ланцюга. Серед великої кількості поліестерів, що випускаються сьогодні, у промисловості можна виділити дві групи: термопластичні та терморезистивні (ненасичені) поліестери. Окремі представники обох груп будуть розглянуті нижче.

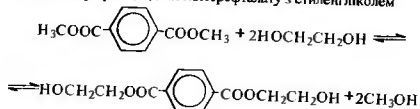
##### 4.7.1. Поліетилентерефталат (лавсан)

Паралельно створенню найлонів Карозерс сподівався одержати волокноутворюючі аліфатичні поліестери, але вони всі виявилися низькоплавкими і неміцними. Більше повезло співробітникам відомої англійської фірми Imperial Chemical Industries (ICI) Дж. Уннфилду та Дж. Діксону, які в 1941 р. синтезували поліетилентерефталат. Через декілька років ІСІ починає випускати поліетилентерефталатне волокно під назвою *терилен*. Незабаром виробництво цього волокна під назвою *дакрон* починається в США. У СРСР поліетилентерефталат став випускатися в 60-х рр. під назвою лавсан, що є аббревіатурою назви організації, яка розробляла технологію виробництва – Лабораторія високомолекулярних сполук Академії наук.

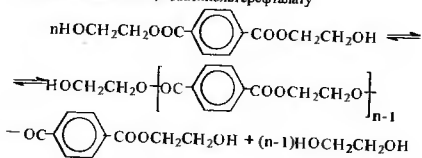
До появи поліетилентерефталату єдиними синтетичними волокнами були поліаміди. Лавсан вигідно відрізнявся від найлонів більш високими модулем пружності та розривною міцністю.

Вихідними продуктами для промислового виробництва лавсану служать диметилтерефталат та етиленгліколь. Процес проходить у дві стадії:

1) перестерифікація диметилтерефталату з етиленгліколем



2) гомополіконденсація диглікольтерефталату



Першу стадію проводять, розчиняючи диметилтерефталат у гліколі й доводячи температуру до  $180-230^\circ C$  у присутності 0,03% каталізатора – ацетату двовалентного металу (Ca, Mn, Co, Zn або Pb).

Другу стадію проводять в автоклаві при  $275-290^\circ C$  у вакуумі (1мм рт. ст.) протягом 3-5 год. до одержання розплаву потрібної в'язкості. Каталізатор – оксид або ацетат Sb(III). Енергія активації реакції – 147 кДж/моль.

Розплав полімеру видавлюється з автоклава у вигляді широкої стрічки, охолоджується водою, сушиться гарячим повітрям і роздроблюється на гранули прямокутної форми.

Молекулярна маса промислових марок полімеру 20 000–40 000. При швидкому охолодженні з розплаву утворюється прозорий аморфний матеріал з температурою склування  $70-80^\circ C$ . Кристалізація лавсану почина-

ється лише вище 80°C. Максимальний ступінь кристалічності неорієнтованого полімеру – 40–45%, орієнтованого – 60–65%.

При кімнатній температурі лавсан практично нерозчинний ні у воді, ні в органічних розчинниках. При температурах > 40°C він починає набухати та розчинятися у фенолах, аніліні, хлороформі, піридині, циклогексанині.

Механічні властивості волокна і плівок з лавсану практично незмінні в інтервалі температур від -20 до +80°C. Він має високу термостійкість у розтопленому стані при 280–290°C і лише вище 300°C починається його термічна деструкція. Морозостійкість полімеру сягає -155°C.

Перше призначення поліетилентерефталату було тільки виробництво волокна, яке формують з розплаву в екструдері при 280–290°C. Грубий філаментний лавсан (34–222 текс) застосовують для виготовлення транспортних стрічок, канатів, рибальських сіток. З такого волокна також роблять струни для тенісних ракеток і навіть для скрипок та роялів. Для виробництва трикотажу використовують більш тонку нитку (3–30 текс).

Більша частина лавсанового італелю застосовується в суміші з вовною (45% вовни), бавовною (33%) або льоном (50%). Головна текстильна особливість лавсану – незмітність та міцність відповідних тканин.

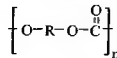
Другим напрямком використання лавсану на початку 60-х рр. стали плівки. Для них найкращим є полімер з  $\bar{M}_n \approx 23000-26000$ . Формується плівка екструзією з розплаву. Вище температури склування, при 85–100°C аморфна фаза лавсану переходить у високоеластичний стан, і плівка легко розтягується. Цей процес супроводжується орієнтацією макромолекул і веде до кристалізації. Орієнтація може проводитись як в одному, так і у двох перпендикулярних напрямках. В останньому випадку досягається найбільший ступінь кристалічності й найбільша міцність плівки. Лавсанові плівки випускаються завтовшки від 2 до 300 мкм. Міцність при розтяганні таких плівок у 2,5 рази більша, ніж у плівок з ацетату целюлози, у 10 разів більша, ніж у плівок з поліетилену і в 2–3 рази вище, ніж у алюмінієвої фольги відповідної товщини. Лавсанова плівка використовується

для виробництва магнітних аудіо- та відеоплівків, малогабаритних конденсаторів, як пакувальний матеріал та ін.

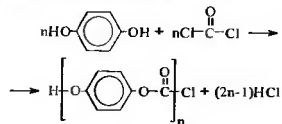
Третє народження лавсан пережив у кінці 80-х рр., коли почався масовий випуск тари для напоїв. За цей час світове виробництво лавсану майже подвоїлося. Лавсанові пляшки та бутлі швидко увійшли в наш побут і здається ніби існували завжди. Їх уже так багато, що вони становлять екологічну проблему. З цього приводу слід зауважити, що поліетилентерефталат один з небагатьох полімерів, які можуть перероблятися у вихідні мономерні, або цінні за властивостями олігомери. Так, у присутності ацетату цинку (каталізатора поліконденсації дігілікольтерефталату) при 150°C проходить метаноліз лавсану майже зі 100%-им утворенням вихідних диметилтерефталату та етиленгліколю. При температурах вище 280°C відбувається майже миттєвий гідроліз полімеру навіть водою. Особливо легко проходить деполімеризація лавсану в присутності гідразину. Так, у 10%-му розчині останнього в бутнолі при 100°C полімер повністю деструктується за 5 хв. У більш м'яких умовах можна одержати рідкі олігомери, які знаходять застосування.

#### 4.7.2. Полікарбонати

Полікарбонати – поліестери вугільної кислоти загальної формули



Уперше полікарбонати були одержані Ейнхорном ще в 1898 р. взаємодією фосгену з резорцином та гідрохіноном



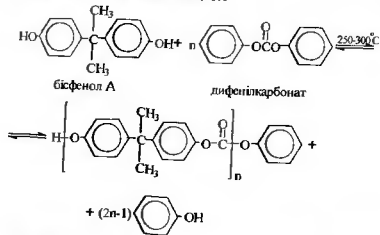
але випадково одержані смоли тоді нікого не зацікавили.

Знаходячись під впливом успіху із синтезом найлонів, на початку 30-х рр. аліфатичні полікарбонати одержує Карозерс, але властивості їх, як і у випадку аліфатичних поліестерів, викликають у нього лише розчарування.

Лише в 1956 р. співробітник фірми Байер (ФРН) Г. Шнел публікує дослідження про синтез полікарбонатів з двохатомних фенолів, серед яких практичне значення одержав полімер на основі 2,2-ді(4-гідроксифеніл)пропану (технічна назва – бісфенол А) який знайшов практичне застосування і почав випускатися у ФРН під назвою макрOLON, у США – лексан, у СРСР – дифлон.

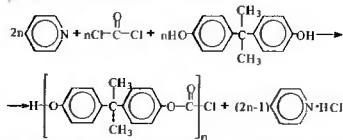
Промисловий синтез полікарбонатів може реалізуватися в декількох варіантах.

**Переестерифікація.** Цей процес проводиться в розплаві з дифенілкарбонатом в інертній атмосфері в присутності лужних каталізаторів, таких як CaO або ZnO за схемою



Для зміщення рівноваги в бік утворення полімеру і досягнення високої молекулярної маси слід весь час вилучати фенол, для чого потрібна підвищена температура та вакуум. Ускладнює процес також висока в'язкість розплаву. І, нарешті, під впливом високої температури такий полікарбонат має слабо-жовте забарвлення.

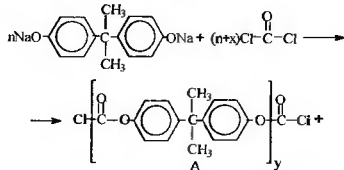
**Поліконденсація в розчині.** У цьому методі бісфенол взаємодіє з фосгеном у розчині метиленхлориду і в присутності еквімолярної кількості піридину, який одночасно служить каталізатором поліконденсації та акцептором хлористого водню

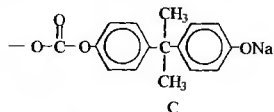
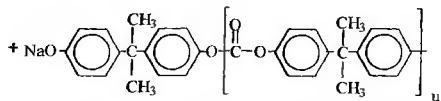
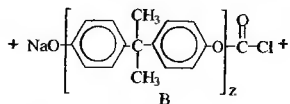


Процес відбувається з охолодженням. Полімер розчиняється в метиленхлориді. Недоліком методу є висока ціна піридину, а також необхідність його повного вилучення, оскільки навіть невеличкі домішки піридину негативно впливають на властивості полікарбонату.

**Міжфазова поліконденсація.** Ця найбільш на сьогодні розповсюджена технологія була розроблена фірмою Байер і складається з двох стадій.

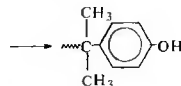
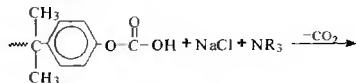
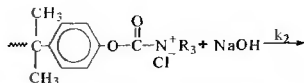
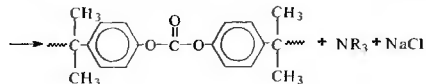
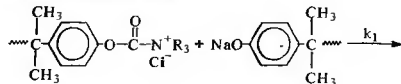
На першій стадії в реактор завантажують водний лужний розчин диванатрієвої солі бісфенолу, розчинник (метиленхлорид) та каталізатор (третинний амін) і починають пропускати газоподібний фосген. Реактор охолоджують, щоб температура не перевищувала 20-25°C. На цій стадії утворюються олігомери типу А, В і С, які частково переходять у розчин метиленхлориду





де  $x = 0 - 0,2\pi$ ;  $y = 1 - 12$ ;  $z = 0 - 12$ ;  $u = 0 - 12$

Олігомери А, В та С на другій стадії вступають у подальшу поліконденсацію під впливом каталізатора. Для досягнення високої молекулярної маси співвідношення кінцевих груп  $-\text{COCl} : \text{NaO}-$  мусить бути більше 1. Вважається, що третинний амін утворює аддукт з хлоркарбонатною кінцевою групою, який здатний взаємодіяти і з фенолятичним аніоном, і з лугом



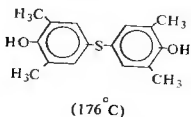
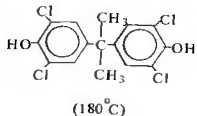
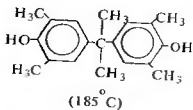
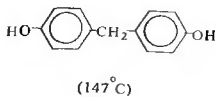
Константа  $k_1$  мусить бути більшою за  $k_2$  і при надлишку хлоркарбонатних груп утворені фенольні групи миттєво будуть з ними реагувати, збільшуючи полімерний ланцюг.

Полікарбонати – аморфні полімери. Полікарбонат на основі бісфенолу А переходить у в'язкотекучий стан при  $220-230^\circ\text{C}$  і має температуру склування  $145^\circ\text{C}$ . Для переробки з розплаву використовуються полімери молекулярної мас  $22\ 000-32\ 000$ . При вищих молекулярних масах переробка йде з розчину.

Специфічною властивістю полікарбонату є унікальна ударна міцність, яка в 9 разів більша, ніж у поліамідів. З полікарбонату можна робити навіть цвяхи. Вироби з полікарбонатів зберігають форму і механічні властивості в інтервалі температур від  $-100$  до  $+200^\circ\text{C}$ .

Полікарбонати оптично прозорі. З них роблять лабораторний посуд і компакт-диски, автомобільні бампери і фари, захисні шоломи для мотоциклістів та шахтарів.

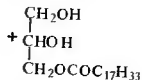
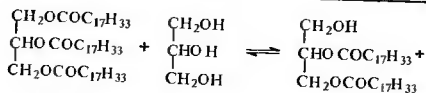
Крім бісфенолу А, для виробництва полікарбонатів використовуються багато інших бісфенолів, наприклад (у дужках наведено температури склування відповідних полікарбонатів)



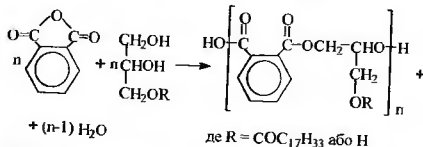
### 4.7.3. Алкідні смоли

Продукти поліконденсації гліцерину із фталевим ангідридом – гліфталеві полімери – почали вироблятися ще на початку ХХ ст. Найбільше застосування знайшли модифіковані гліфталі – алкідні смоли, які почали випускатися лакофарбовою промисловістю, починаючи з 1930 р. Модифікація полягала в тому, що в насичені молекули гліфталю вводилися залишки ненасичених органічних кислот, що дозволяло півкам з таких полімерів "висихати" на повітрі, тобто звиватися киснем, як це відбувається з оліфами (див.: Полімерна хімія, ч. I, с.62).

Для одержання алкідних смол рапсову або лляну олію попередньо нагрівають з гліцирином при 220-230 °C у присутності 0,01-0,05% каталізатора – оксиду свинцю

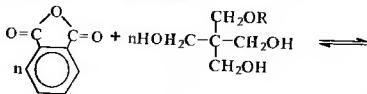


Суміш гліцерину та частково замічених гліцеридів вводять у поліконденсацію із фталевим ангідридом при 255-260 °C, що сумарно можна записати



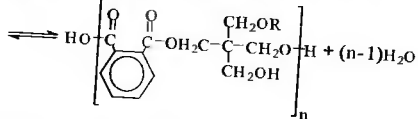
Змінюючи концентрацію гліцерину, можна регулювати кількість залишків ненасичених кислот, що увійшли до ланцюга.

Випускаються також пентафталеві смоли, в яких замість гліцерину використовується пентаеритрит



Алкідні смоли – в'язкі липкі речовини з молекулярними масами 1 500-5 000 є реакційноздатними олігомерами. Випускаються у ви-

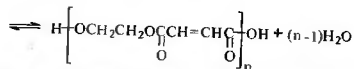
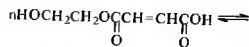
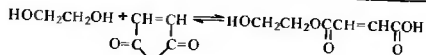
вигляді 40-60% розчинів у толуолі або уайт-спіриті. Більшість емалей та лаків, що випускає сучасна лакофарбова промисловість, базується на алкідних смолах.



#### 4.7.4. Ненасичені поліестери (олігоестери)

Як і алкідні смоли ненасичені поліестери є реакційноздатними олігомерами, тому нижче ми будемо їх називати олігоестерами. Уперше їх описав Карозерс ще в 1929 р., коли досліджував поліконденсацію малеїнового ангідриду з різними гліколями. Наприкінці 30-х рр. Т.Бредлі встановив можливість полімеризації таких олігомерів з утворенням негнучких та нерозчинних продуктів, а також їх кополімеризації з вінільними мономерами. Саме останній процес відкрив шлях для практичного застосування ненасичених олігоестерів. Їх промисловий випуск почався в середині 40-х рр. (США та Англія). Найбільш поширені олігоестермалеїнати та олігоестерфумарати. Назви ці не зовсім удачі, бо суфікс "ат" сам означає, що відповідна сполука є естером.

Найчастіше ненасичені олігоестери одержують поліконденсацією в розплаві при 170-230°C. До реакційної суміші також додається 10-20% толуолу або ксилолу для азеотропної відгонки води, що виділяється при реакції. Якщо в синтезі використовують ангідриди кислот, то процес ведуть у дві стадії. Перша стадія – взаємодія ангідриду з гліколем – екзотермічна і проходить з великою швидкістю при 50-100°C. Друга стадія – гомополіконденсація кислотного естеру – ендотермічна і проходить при підвищених температурах. Нижче наведено схему двостадійного одержання олігоетиленглікольмалеїнату.

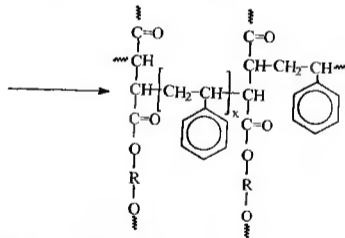
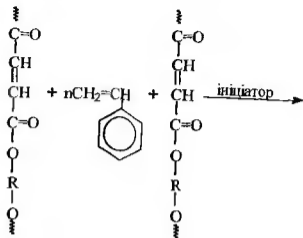


Одержані таким чином олігомери мають молекулярну масу від 300 до 3 000, яка регулюється співвідношенням компонентів або додаванням монокарбонових кислот. Синтез супроводжується бічними процесами, а саме перетворенням малеїнатів у фумарати та приєднанням гліколів до подвійних зв'язків.

Товарні ненасичені олігоестери випускаються в промисловості у вигляді 50-70% розчинів у вінільних мономерних – стиролі, метилметакрилаті, хлорстиролі або в інших реакційноздатних олігомерах, наприклад, описаних у наступному розділі олігоестеракрилатах. Твердіння таких композицій відбувається за рахунок їх радикальної кополімеризації. Для стиролу цей процес виглядає так:

Затверділі олігоестери можуть бути прозорими або непрозорими матеріалами. Прозорі матеріали здатні пропускати до 92% світла. Вони стійкі до дії мінеральних та органічних кислот, більшості органічних розчинників, бензину, мастил; нестійкі до їдких лугів та хлорованих вуглеводнів.

Найбільша частина ненасичених олігоестерів, що випускає промисловість, йде на виготовлення армованих пластиків, головним чином склопластків. Ці реакційноздатні олігомери також використовуються як покриття в меблевій промисловості як основа для емалей тощо.



#### 4.7.5. Олігоестеракрилати

Олігоестеракрилати – реакційноздатні олігомери, що містять кінцеві акрилатні (метакрилатні, хлоракрилатні та ін.) групи. Це один з небагатьох видів полімерної продукції незалежно і повністю розробленої та освоєної в промисловості колишнього СРСР. Усі етапи створення олігоестеракрилатів, починаючи від лабораторних дослі-

дів і закінчуючи промисловим випуском продукції в кінці 50-х рр., проводилися під керівництвом проф. Альфреда Онисимовича Берліна (Інститут хімічної фізики АН СРСР, м. Москва).

Найбільш розповсюдженим методом синтезу олігоестеракрилатів є конденсаційна теломеризація, схему якої наведено нижче.



де R та R' – алкільні або арильні двовалентні радикали; X = H, CH<sub>3</sub>, Cl та ін.

Як видно зі схеми, теломером у реакції виступає ненасичена кислота.

Ступінь полімеризації олігомерів залежить від концентрації компонентів згідно зі співвідношенням

$$\bar{P}_n = \frac{2[\text{A}]}{[\text{B}]} \cdot \frac{k_1}{k_2}$$

де [A] та [B] – концентрації двоосновної та одноосновної кислот відповідно, k<sub>1</sub> – константа швидкості поліконденсації, k<sub>2</sub> – константа швидкості обриву ланцюга монофункціональною кислотою (теломером).

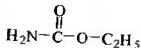
Процес проводять у середовищі інертного розчинника (толуолу, ксилолів, хлорбензолу) при 80–140°C. Розчинник утворює азеотроп з водою, яка таким чином вилучається з реакційної системи. Каталізаторами служать мінеральні кислоти або органічні сульфокислоти.

Олігоестеракрилати – в'язкі прозорі нелеткі рідини або низькоплавкі смоли. У присутності ініціаторів радикальної полімеризації при 50–100° переходять у сітчасті неплавкі та нерозчинні структури з відмінними оптичними та міцнісними характеристиками. Як і ненасичені олігоестери олігоестеракрилати використовуються для виробництва склопластиків та створення різноманітних покриттів. Особливо перспективним є фотохімічне твердіння олігоестеракрилатів.

#### 4.8. Поліуретани

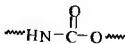
Як згадувалося вище, засновник відомої фірми, лауреат Нобелівської премії Адольф Іоганн Фрідріх Вільгельм фон Байєр (1835–1917) до смол, які часом утворювалися при органічному синтезі, ставився скептично. А керівник науково-дослідної лабораторії фірми "Байєр А.Г." у м. Ліверкузені Отто Георг Вільгельм Байєр (1902–1982) був завзятим синтетиком-полімерщиком, і найбільшим його досягненням було одержання в 1937 р. нового класу полімерів – поліуретанів.

Уретаном зветься етилкарбамат – естер неіснуючої у вільному стані карбамінової кислоти

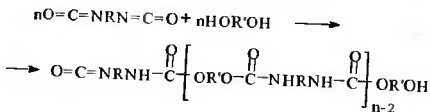


З легкої руки О.Байєра цей локальний термін став узагальненим, і в полімерній хімії замість "полікарбамат" використовують назву "поліуретан".

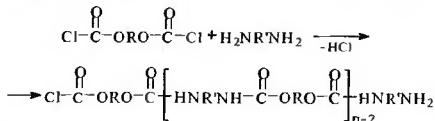
Поліуретани – полімери, що містять у головному ланцюзі уретанову (карбаматну) групу



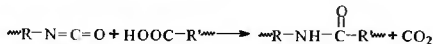
Лінійні поліуретани одержують гетерополіконденсацією діізоціанатів з діолами



Менш поширеним способом синтезу поліуретанів є гетерополіконденсація дихлорформіатів з діамінами



Уперше виробництво поліуретанів було здійснено на початку другої світової війни в Німеччині. Уже тоді стала зрозумілою незвичайна універсальність цих полімерів. З них виробляли пластмаси і волокна. З паперу просоченим поліуретаном німці виготовляли непроникні для іприту накладки. З допомогою поліуретанового клею на танкових гусеницях закріплювалася гума. У той же час була відкрита ще одна важлива особливість поліконденсації діізоціанатів, а саме їх здатність утворювати піноматеріали. У воюючій Німеччині випускався жорсткий піноматеріал Moltopren – продукт гетерополіконденсації толуїлєндіізоціанату (суміш 2,4- та 2,6-ізомерів у співвідношенні 65:35 під назвою Desmodur T) та олігоестеру з кінцевими гідроксильними групами, що містив незначну кількість вільних карбоксильних груп. Взаємодія останніх з ізоціанатними групами йшла з утворенням CO<sub>2</sub> який спінював поліуретан.

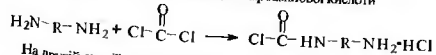


Після закінчення війни всі розробки і технологія виробництва поліуретанів попала до американців і вже з 1946 року поліуретани різного призначення стали вироблятися у США. Однак і фірма Байєр і дослідницька група О.Байєра продовжували роботу у Німеччині. Практично всі головні напрямки на шляху створення сучасних поліуретанових матеріалів були остаточно сформовані наприкінці 50-х років.

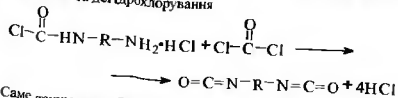


Мономери та олігомери для виробництва поліуретанів.

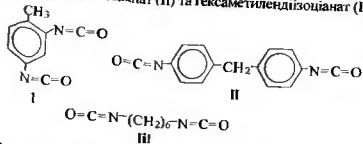
**1. Ізоціанати.** У промисловості ізоціанати одержуються фосгенуванням відповідних амінів. Процес проходить двостадійно. На першій стадії розчин аміну змішують з фосгеном при невисоких температурах з одержанням хлорангідриду відповідної карбамінової кислоти



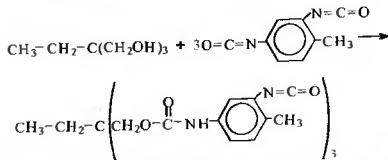
На другій стадії при температурі 120–150°C одночасно проходить фосгенування та дегідрохлорування



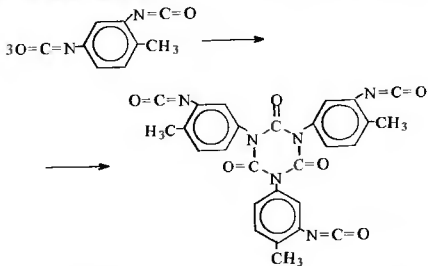
Саме таким способом у промисловості одержують найбільш поширені для виробництва поліуретанів 2,6-толуїлдіізоціанат (I); 4,4'-дифенілметандіізоціанат (II) та гексаметилендіізоціанат (III):



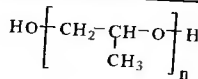
Для синтезу розгалужених (сітчастих) поліуретанів використовують сполуки, що містять у молекулі не менше трьох ізоціанатних груп. Реагенти такого типу можна одержати безпосередньо з наведених вище діізоціанатів та полігідроксильних сполук (т. зв. аддукти), наприклад з 1,1,1-триметилпропаном



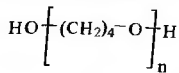
Трифункціональні ізоціанати одержують також тримеризацією діізоціанатів з утворенням ізоціануратного циклу у присутності третинних амінів, наприклад



**2. Гідроксилomisні сполуки.** Для синтезу поліуретанів найчастіше використовують олігомерні полііоли, а саме олігоетерогліколи оксиду пропілену (I) та тетрагідрофурану (II)



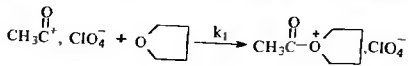
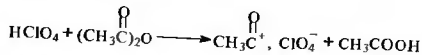
I  
( $n \sim 3 - 70$ )



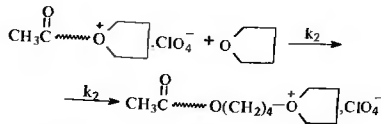
II  
( $n \sim 20 - 50$ )

Олігогліколи I (технічна назва *лапроли*) одержують аніонною полімеризацією оксиду пропілену (див.: Полімерна хімія, ч. 2). Олігогліколи II (технічна назва *поліфурити*) одержують у промисловості катіонною полімеризацією тетрагідрофурану під впливом хлорної кислоти та оцтового ангідриду за наведеною нижче схемою.

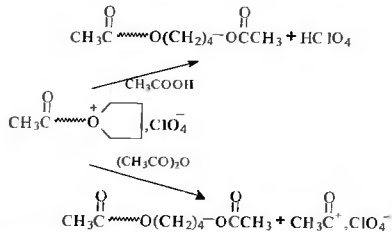
### 1. Ініціювання



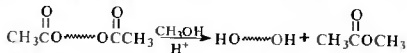
### 2. Ріст ланцюга



### 3. Обрив матеріального ланцюга з виділенням ініціатора

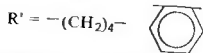
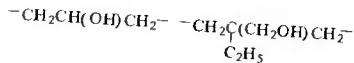
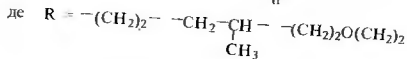
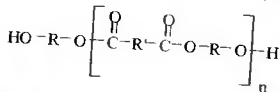
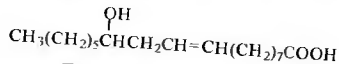


Як видно зі схеми, обрив не кінетичний, і виділений ініціатор може продовжувати полімеризацію. Однак найважливішим є те, що в обох випадках утворюються олігомери з однаковими кінцевими ацетатними групами, які при гідролізі, або метанолізі утворюють гліколи – поліфурити:



Крім етерних, у виробництві поліуретанів широко використовують естерні олігогліколи – продукти гетерополіконденсації адипінової кислоти або фталевого ангідриду з етилен- і пропіленгліколом, діетиленгліколом, а також гліцирином або триметилпропаном. Важливим компонентом при синтезі поліуретанів є також рицинова олія, яку можна розглядати як суміш 70% тригліцериду рицинолевої кислоти і 30% гліцериду, що містить два залишки рицинолевої і один залишок олеїнової кислоти. Рицинолева кислота містить гідроксильну групу та подвійний зв'язок, тому рицинову олію можна розглядати як суміш три- та двофункціонального мономерів. Подвійні зв'язки, що є в гліцеридах, здатні вступати в окиснювальну поліме-

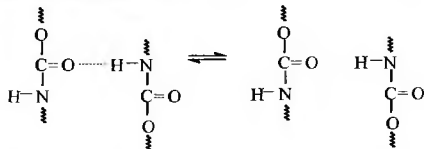
ризацію (див.: Полімерна хімія, ч 1), що особливо важливо при створенні поліуретанових покриттів.



Можливість використання при синтезі поліуретанів сполук різної хімічної природи дозволяє одержувати таке різноманіття структур і властивостей, якого нема у жодного іншого класу полімерів. З поліуретанів роблять покриття і плівки, волокно і штучну шкіру, еластичні та жорсткі пінопласти, адгезиви (клеї) та каучуки.

Властивості поліуретанів суттєво залежать від міжмолекулярних взаємодій, серед яких найбільше значення мають водневі зв'язки. Найміцніші ці зв'язки між уретановими групами (близько 30 кДж/моль). Оскільки в ланцюзі поліуретану можуть бути естерні та етерні фрагменти, то уретанова група може утворювати водневі зв'язки і з ними, хоч і з дещо меншою енергією. Таким чином, у будь-якому поліуретані існує "фізична сітка" за рахунок міжмолекулярної взаємодії. При деформації

виробу з поліуретану водневі зв'язки розриваються, але на відміну від хімічних – легко релаксують

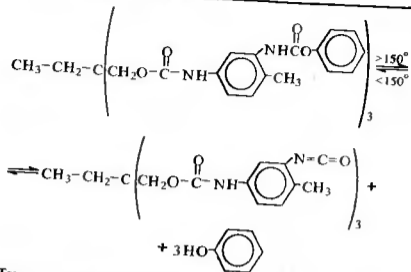


Таким чином, фізична сітка є своєрідним протектором хімічних зв'язків і при деформаціях приймає удар на себе. Саме цим пояснюється ще одна важлива властивість поліуретанів – унікальна стійкість до зносу. (Згадайте з цього приводу поліуретанові підшви).

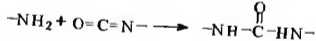
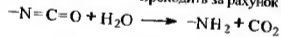
Легкість утворення водневих зв'язків та інших міжмолекулярних фізичних взаємодій залежить від гнучкості ланцюга поліуретану та концентрації в ньому уретанових груп.

Гнучкість поліуретанових ланцюгів регулюється розміром та природою поліольної компоненти. Вона зростає з довжиною останньої. Найбільш гнучкі аліфатичні етерні фрагменти. Естерні поліоли та ароматичні кільця в поліуретановому ланцюзі значно зменшують його гнучкість.

**Поліуретанові покриття.** Поліуретанові лаки та емалі можуть бути одно- та двокомпонентними. Перші можна одержати на основі олігоестерних поліолів і "блокованих" поліізоціанатів – інертних аддуктів, здатних при підвищених температурах розпадатися на вихідні речовини. Блокуючими агентами служать феноли, ацетооцтовий та малоновий естери, 2-меркаптобензотіазол, ацетилацетон тощо, наприклад:



Таким чином, для твердіння такого покриття обов'язковим є нагрівання поверхні. У випадках, коли таке нагрівання ускладнено (наприклад, лак для підлоги), використовують поліуретанові олігомери з вільними ізоціанатними групами. Твердіння такого лаку – утворення просторової сітки – проходить за рахунок вологи повітря:



У двокомпонентних покриттях поліізоціанат змішується з поліолем безпосередньо перед нанесенням на поверхню. Поліольна компонента часто містить фрагменти ненасичених жирних кислот, здатних до окиснювальної полімеризації.

**Пінополіуретани.** При виготовленні пінополіуретанів спінюючим агентом служить  $\text{CO}_2$ , що виділяється при додаванні до ізоціанату води, як це показано на наведеній вище реакції. Каталізують процес третинні аміни та оловоорганічні сполуки. Крім каталізато-

рів, до композиції додають також емульгатори (стабілізатори піни), регулятори розміру пор, барвники тощо.

Уявна густина пінополіуретанів регулюється кількістю доданої води і тим більша, чим менше води додається. Наприклад, при одержанні пінопластів з уявною густиною  $0,032 \text{ г/см}^3$  приблизно 75% ізоціанатних груп реагують з водою і 25% з поліолем.

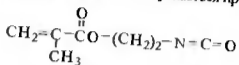
Пінополіуретани розділяються на еластичні та жорсткі.

Найбільш поширеним представником еластичних піни є поролон. Сировиною для виробництва поролону служать олігоестер адипінової кислоти з діетиленгліколем та невеликою кількістю триметилпропану, суміш ізомерів 2,4- та 2,6-толуїлендіізоціанатів у співвідношенні 65:35, а також вода.

До спеціального змішувача через окремі магістралі безперервно подаються: 1) активаторна суміш, що містить каталізатор (диметиланілін), емульгатор (солі жирних сульфокислот), регулятор розміру пор (парафінове масло) та воду; 2) суміш ізомерних толуїлендіізоціанатів; 3) поліестер. Одержана суміш тонким струменем поливається на паперову форму, що безперервно рухається, де утворюється піна. Спінення відбувається без нагрівання і закінчується приблизно через 1 хв. Утворена стрічка поролону розрізається на окремі блоки, які відправляються на додаткове визрівання, що продовжується від 1 до 3 діб при безперервному обдуванні блоків повітрям кімнатної температури.

Хімізм утворення еластичних та жорстких поліуретанових піни однаковий. Жорсткі піни відрізняються від еластичних лише більшою густиною полімерної сітки. У жорстких пінополіуретанів середня молекулярна маса структурної одиниці, яка припадає на один вузол розгалуження сітки ( $\bar{M}_c$ ), становить 400–700. Для еластичних піни  $\bar{M}_c$  знаходиться в межах 2 500–20 000. Густина розгалуження регулюється кількістю введеного в поліестер триолу, наприклад, триметилпропану.

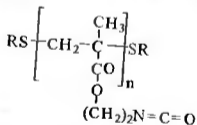
Ізоціанатетилметакрилат – біфункціональний реагент для адгезивів та покриттів. Унікальні можливості відкриваються при поєднанні ізоціанатної групи з активним подвійним зв'язком. На початку 60-х рр. мономер такого типу – ізоціанатметилметакрилат (ІЕМ) розроблений у ФРН та США, випускається промисловістю



ІЕМ – рідина з різким запахом, що кипить при 211°C. Як і більшість ізоціанатів ІЕМ токсичний. Концентрація пари ІЕМ у повітрі при роботі не має перевищувати  $2,5 \cdot 10^{-5}\%$ .

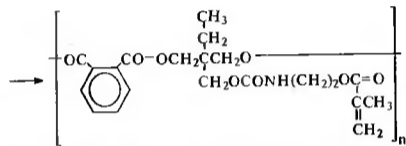
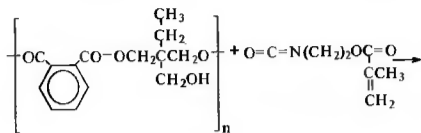
Галузі застосування ІЕМ можна поділити на три групи:

1. Реакції полімеризації подвійного зв'язку зі збереженням NCO-груп для подальших перетворень. Так, наприклад, радикальною тепломеризацією (див. ч.1 с. 106) у присутності тіоалкільних телогенів можна одержати рідкі олігомери та коолігомери ІЕМ з тіоалкільними кінцевими групами



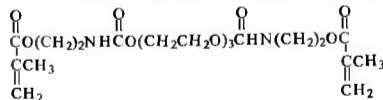
Такі олігомери при кімнатних температурах протягом декількох годин утворюють міцні прозорі покриття під впливом вологи повітря, а також є ефективними адгезивами універсального типу.

2. Реакції, в яких NCO-групи взаємодіють з поліфункціональними сполуками, а метакрилатна група зберігається для подальшої полімеризації. Прикладом такої реакції є взаємодія ІЕМ з олігоестером, одержаним із фталевого ангідриду та триметилпропану



У присутності 2-*tert*-бутилантрахінону під дією УФ-випромінювання такий олігомер дає нерозчинні зшиті покриття, що використовуються у виробництві друкованих схем та рельєфних форм для друку.

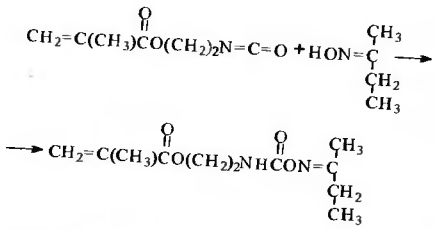
При взаємодії триетиленгліколю з ІЕМ утворюється аддукт



який у присутності редокс-ініціатора гідропероксид кумолу-диметиланілін використовується як анаеробний клей для металу.

3. Реакції, в яких NCO-група реагує з монофункціональною сполукою з утворенням нового вільного мономера. В основному такі реакції застосовуються для тимчасового блокування ізоціанатної

групи. Наприклад, при блокуванні ІЕМ метилетилкетоксимом утворюється мономер, з яким можна вести емульсійну полімеризацію з утворенням латексів

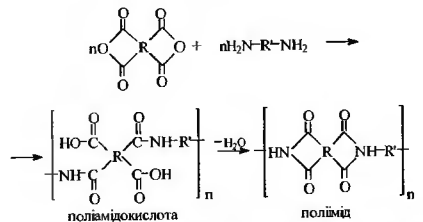


Водний латекс потрійного кополімеру цього мономера зі стиролом та бутілакрилатом зберігається достатньо довго. Утворені з нього плівки тверднуть при підвищених температурах і використовуються, як покриття та адгезиви.

Можливість полімерного дизайну, які відкриває взаємодія ізоціанатної групи з активними атомами водню, унікальні. Однак значним недоліком тут є токсичність як вихідного при синтезі ізоціанатів фосгену, так і самих ізоціанатів. Розуміючи це, хіміки, починаючи з О.Байєра, уже більше 60 років намагаються знайти менш токсичні й дорогі поліконденсаційні мономери, які подібно ізоціанатам утворювали б полімери без виділення низькомолекулярних продуктів і нагрівання. На жаль, поки ці пошуки безрезультатні.

#### 4.9. Поліміди

Поліміди – продукти гетерополіконденсації тетракарбонових кислот, їх естерів або діангідридів з первинними діамінами



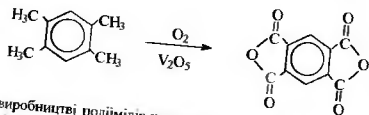
Уперше поліміди були випадково одержані американськими хіміками М.Боджеттом та Р.Реншоу ще в 1908 р. при нагріванні 4-амінофталевої кислоти. Як виявилось пізніше, цим способом неможливо одержати полімери з достатньою молекулярною масою.

Високомолекулярні ароматичні поліміди були синтезовані вперше в 1955 р. співробітниками фірми Дюпон В.Едвардсом та І.Робінсоном, і саме ця фірма першою почала промисловий синтез полімідів.

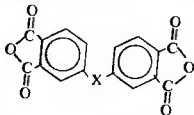
Найбільше значення мають поліміди, одержані з ароматичних тетракарбонових кислот. Як видно з наведеної схеми, поліконденсація проходить у дві стадії. Обидві стадії можна об'єднати лише при утворенні плавких та розчинних полімідів, які одержують лише при використанні аліфатичних діамінів, що містять між амініними групами не менше 9 метиленових груп. У випадку ароматичних діамінів утворюються виключно неплавкі та нерозчинні поліміди. Така ситуація стала причиною досить специфічної двостадійної технології виробництва полімідів, яка відрізняється від технології одержання інших поліконденсаційних полімерів: остання стадія – циклогідратація відбувається безпосередньо у виробках, які формуються з розчинних та плавких поліамідокислот.

Піромелітовий діангідрид є найпростішим і найдоступнішим мономером для синтезу полімідів. Його одержують окисненням ду-ролу (1,2,4,5 – тетраметилбензолу) – висококиплячою фракцією пе-

регонки нафти. Піромелітовий діангідрид є найпростішим і найбільш доступним комономером для синтезу поліамідів. Його одержують окисненням дуролу (1,2,4,5-тетраметилбензолу) – висококиплячою фракцією перегонки нафти

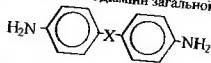


У виробництві поліамідів також використовують діангідриди загальної формули



де X =  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{C}(=\text{O})-$ ,  $-\text{SO}_2-$ ,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ ,  $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$

p- і m-фенілендіаміни, а також діаміни загальної формули



де X = O, S, CO, SO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

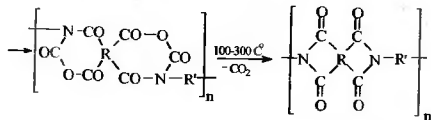
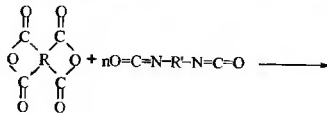
На першій стадії до розчину ароматичного діаміну в диметилформаміді або піридині при 15-25°C та перемішуванні додають еквімолярну кількість порошку діангідриду. Іде екзотермічна поліконденсація і в'язкість розчину різко збільшується. Молекулярні маси утворених поліамідокислот знаходяться в межах:  $M_n = 15000 - 25000$ ,

$M_w = 25000 - 27000$ . Розчини поліамідокислот нестабільні і здатні до деградації, тому їх зберігають при температурах не вище 0°C. Плівки та покриття утворюють поливом з розчинів.

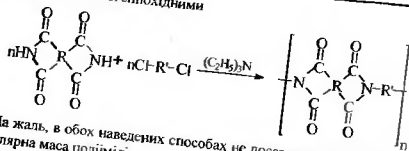
Друга стадія – циклодегідратація (імідизація) може бути термічною та хімічною. Термічна імідизація проводиться при поступовому нагріванні плівки або порошку поліамідокислоти від 200°C до 300-400°C у вакуумі. Одночасно проходить збільшення молекулярної маси за рахунок взаємодії кінцевих груп полімеру. Таким способом одержують лише тонкі плівки та покриття.

Хімічна імідизація поліамідокислот проходить під впливом водовидбираючих агентів, а саме ангідридів та хлорангідридів карбонових кислот, карбодіімідів тощо. Наприклад, плівку поліамідокислоти витримують при 20°C у ванні, що містить розчин одтвого ангідриду та піридину (1:1) в бензолі. Через 24 год. плівку виймають, сушать на повітрі й після того прогрівають протягом години при 200-300°C. таким способом можна одержувати плівки більшої товщини і молекулярної маси, ніж при термічній імідизації.

Існують й інші способи синтезу поліамідів, наприклад, при взаємодії діангідридів з діізоціанатами



або діімідів з дігалогенпохідними



На жаль, в обох наведених способах не досягається достатня молекулярна маса поліімідів.

Головна цінність поліімідів – унікальні термостабільність та механічна міцність. Наприклад, для поліімиду *каптон*, що виробляється в США з піромелітового ангідриду та м-фенілендіаміну, при 500°C в атмосфері азоту втрата в масі ссаюєть менше 2%. Завдяки високій механічній міцності поліімідні адгезиви використовуються для склеювання металів.

Монолітні вироби з неплавких поліімідів одержують за технологією, що використовується при формуванні виробів з фторопласту-4 (тефлону) – спіканням порошку під тиском.

Для поліімідів характерна надзвичайно висока стійкість до радіації. Поліімідне волокно з піромелітового діангідриду та 4,4'-діамінодіфенілоксиду *арамід* при опромінуванні дозою 10000 Мрад зберігає 90% вихідної міцності. Дія УФ-променів протягом 300 год. не приводить до помітної зміни фізико-механічних властивостей волокна. Арамід не займається в полум'ї газового пальника.

Поліімідні нетоксичні й використовуються для зберігання та термобробки харчових продуктів. Сковорідки з поліімідним покриттям служать у 3-5 разів довше, ніж такі ж з тефлоновим покриттям.

## 5. ХІМІЧНІ РЕАКЦІЇ ПОЛІМЕРІВ

Хімічні перетворення полімерів можна поділити на такі основні типи

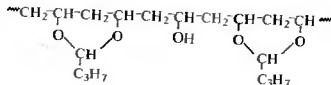
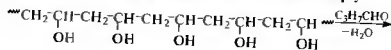
- *полімераналогічні перетворення* – реакції в бічних або основних ланцюгах, що не зменшують їх довжини;
- реакції *деструкції*, що супроводжуються розривом хімічних зв'язків ланцюгів макромолекул;
- реакції *структурування*, що приводять до зшивання макромолекул з утворенням просторових сітчастих структур.

У реальних умовах нерідко всі наведені типи полімерних реакцій можуть проходити одночасно, і може йтись лише про домінування однієї з них.

### 5.1. Полімераналогічні перетворення

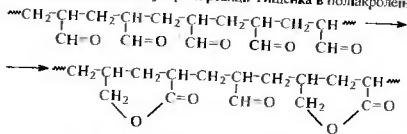
Термін "полімераналогічні перетворення" був запропонований Г.Штаудінгером у 1934 р. Однак відповідні реакції, такі як нітрування целюлози або одержання полівінілового спирту значно раніше використовувалися в промисловому масштабі.

Хімічні реакції в полімерних ланцюгах суттєво відрізняються від відповідних перетворень низькомолекулярних речовин. Оскільки функціональні групи, що реагують, належать до одного ланцюга, то не можна відділити цільові продукти від вихідних і перетворення часто не буває повним. Неповне перетворення може бути пов'язане і з чисто статистичними причинами – утворенням ізольованих функціональних груп, як це буває при одержанні полівінілбутирало з полівінілового спирту



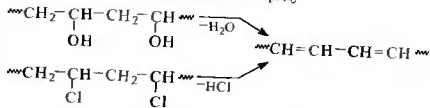


або при внутрішньомолекулярній реакції Тищенко в поліакролені



Для таких реакцій згідно з розрахунками Флорі максимально можливе статистичне перетворення складає 86,5%.

Неможливо провести до кінця реакції дегідратації полівінілового спирту та дегідрохлорування полівінілхлориду



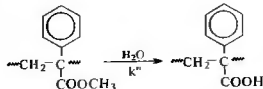
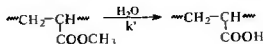
В обох випадках у макромолекулах залишається значна кількість гідроксильних груп або атомів хлору. (Слід згадати, що не одна з наведених вище типів реакцій не проходить на 100% і для низькомолекулярних сполук).

Один з головних принципів полімерної хімії (принцип Флорі) – незалежність реакційної здатності функціональної групи від розміру молекули, до якої вона приєднана. Однак для виконання цього принципу необхідно, щоб реакція проходила в розведених розчинах (з мінімальною в'язкістю) за умови повної розчинності всіх компонентів системи. Необхідно також, щоб всі ділянки макромолекули були досяжні для низькомолекулярних реагентів.

Для більшості полімераналогічних перетворень усі ці умови не виконуються, тому для них принцип Флорі непридатний, і на прак-

тиці реакційна здатність функціональних груп у полімерному ланцюзі нижча, ніж у низькомолекулярних аналогів. Це явище носить назву "полімер-ефект" і пов'язано з доступністю та взаємним впливом функціональних груп у ланцюзі макромолекули.

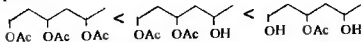
Доступність функціональних груп визначається в першу чергу стеричними перешкодами, які виникають у ланцюзі, якщо в ньому є додаткові об'ємні замісники. Наприклад, швидкість гідролізу поліметакрилату на порядок більша ніж поліфенілметакрилату



$k'/k'' \sim 10$

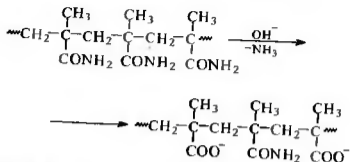
Вплив сусідніх функціональних груп може проявлятися як у сповільненні, так і в прискоренні реакцій з ними.

Наприклад, швидкість лужного гідролізу полівінілацетату росте в ряду триад:



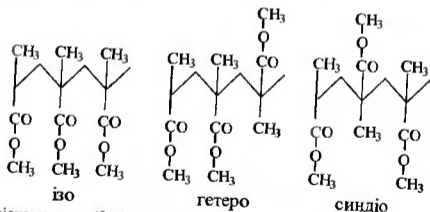
Ацетатна група, що знаходиться між двома гідроксилами, омилується в 100 разів швидше тієї, що між двома ацетатними групами. Це пояснюється адсорбцією іонів  $\text{OH}^-$  на гідроксильних групах, що підвищує їх локальну концентрацію в районі групи, що омилується.

Прикладом впливу функціональної групи, що уповільнює процес, може служити гідроліз поліметакриламиду в лужному середовищі



Поява поруч з амідною групою однієї і тим більше двох карбоксилатних груп перешкоджає підходу до неї гідроксид-аніонів. Завдяки цьому ступінь конверсії реакції не може бути вище 70%.

**Конфігураційний ефект.** Швидкість полімераналогічного перетворення залежить від просторового розташування ланок полімерного ланцюга. Наприклад, швидкості гідролізу ізо-, гетеро- та синдіотриад метилметакрилату



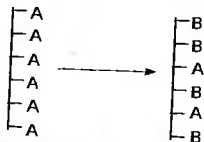
відносяться як 43 : 2,7 : 1. Однак у більшості випадків при полімераналогічних реакціях одного і того ж полімеру швидкість їх зменшується в ряду: ізо > синдіо > гетеро.

**Конформаційний ефект** пов'язаний з гнучкістю макромолекули, тобто з її здатністю змінювати свої конформаційні форми. У випадку гнучких макромолекул доступність низькомолекулярного реагенту до функціональної групи буде значною мірою залежати від взаємодії полімеру з розчинником. У термодинамічно хороших розчинниках утворюються пухкі клубки, що полегшує проникнення в них низькомолекулярних реагентів і збільшує швидкість їх взаємодії з функціональними групами. Протилежний ефект буде в термодинамічно поганому розчиннику, де утворюються щільні малопроникні клубки.

Таким чином, вплив конформаційного ефекту можна визначити при проведенні однієї й тієї ж реакції в розчинниках з різною термодинамічною якістю.

**Надмолекулярний ефект** може проявитися лише для гетерогенних полімераналогічних реакцій, де їх швидкість залежить від ступеня орієнтації та упакування макромолекул. У випадку кристалічного та аморфного полімеру однієї хімічної будови швидше буде реагувати аморфний. Так менш кристалічний та розгалужений поліетилен високого тиску набагато швидше хлорується та окиснюється, ніж лінійний поліетилен низького тиску.

Велика кількість "полімерних" ефектів, які супроводжують полімераналогічні реакції, значно утруднює їх кінетичні дослідження. Однак можна створити умови, що зводять до мінімуму наведені вище ефекти. Так, при проведенні реакцій у розведених та термодинамічно хороших розчинниках з полімерами, які не мають об'ємних груп, практично єдиним фактором, який впливає на швидкість процесу, залишається ефект сусідніх груп. Досліджуючи в таких умовах реакції естерифікації та гідролізу полімерів акрилового ряду, проф. Московського університету акад. Микола Альфредович Плате (нар. 1934 р.) розробив кінетичну модель, що добре збігається з експериментальними даними. Представимо полімераналогічне перетворення схемою, де групи А перетворюються в групи В за необоротною реакцією першого порядку



Розглянемо такі можливі послідовності функціональних груп у полімерному ланцюзі -AAA-, -BAA- та -BAB-. Реакційна здатність груп А у всіх трьох триадах різна і характеризується константами швидкості відповідно  $k_0$ ;  $k_1$ ;  $k_2$ .

У випадку прискорювального впливу сусідніх груп  $k_0 < k_1 < k_2$ . При уповільненні процесу буде зворотний ряд:  $k_0 > k_1 > k_2$ . Для визначення частки груп А, що не прореагували на час  $t$  у полімері  $P[A]$ , М.А.Плате із співробітниками запропонували таке рівняння:

$$P[A] = \exp(-2k_2t) \{ 2(k_2 - k_1) \exp X \cdot \int \exp(k_2 - 2k_1)t \cdot \exp\{Y \exp(-k_0t)\} dt + (2k_1 - k_0 - k_2) \exp X \cdot \int \exp(k_2 - k_0 - 2k_1)t \cdot \exp\{Y \exp(-k_0t)\} dt + C \}$$

де  $X = 2(k_0 - k_1)t$ ;  $Y = 2(k_0 - k_1)/k_0$ ;  $C$  - константа інтегрування.

## 5.2. Реакції деструкції та структурування макромолекул

У процесі переробки та експлуатації полімерів відбувається їх старіння. При старінні розвивається два типи процесів: *деструкція* (розклад) та *структурування* (зшивка).

**Процеси деструкції полімерів.** Термін *деструкція* в хімії низькомолекулярних сполук означає руйнування молекул з утворенням фрагментів меншого розміру. У полімерній хімії цей термін має значно більшу узагальненість, бо часто незначні зміни в структурі макромолекул (як правило, несуттєві для низькомолекулярних сполук) ведуть до погіршення цілого комплексу фізико-хімічних властивостей полімерної речовини. Наприклад, при розриві 0,01% вуглеце-

вуглецевих зв'язків в олігомері етилену з молекулярною масою 420 утвориться лише 0,3% низькомолекулярних продуктів і молекулярна маса практично не зміниться. У поліетилені з молекулярною масою 420 000 це вже викличе по три розриви на кожну макромолекулу, і середня довжина ланцюга зменшиться в чотири рази.

Проблема деструкції (руйнування) полімерів почала турбувати людство ще тоді, коли тільки починалася переробка різних природних матеріалів, хоч, звичайно, такої термінології тоді не існувало. Гниття деревини та тканин, їх горіння, псування харчових продуктів - усе це приклади незворотних і дуже суттєвих змін, з якими людина повсякденно має боротися.

Перші описання руйнування полімерів з'явилися після того, як європейці знайшли в лісах Амазонки дерева, що виділяють латекс, при коагуляції якого утворюється каучук - речовина з незвичайними властивостями. Найбільше враження викликала пружність каучуку, що робила цей матеріал ніби живим. Однак під час довгого шляху до Європи ця властивість зникла, і оскільки каучук, одержаний з дерева, вважався в певному сенсі живим, було зроблено висновок, що він "загинув". Такий антропоморфічний підхід зберігається в полімерній хімії і в наші дні, що відбивається в термінах *живі та мертві* полімери або *старіння та стійкість* полімерів. (Останній термін найчастіше використовують для гуми).

Після відкриття в 1839 р. Ч.Гудьєром процесу вулканізації було помічено, що вулканізований каучук старіє значно повільніше, ніж невулканізований. Це явище пояснювалося впливом бічних продуктів, що утворювалися при вулканізації. Такі захисні продукти пізніше отримали назву *антиоксиданти*, оскільки в 1861 р. А.Гофманом було показано, що в процесі старіння каучуку приймає участь кисень.

Роботами М.Фармера, Д.Блада та їх колег по Британському дослідницькому об'єднанню виробників гуми (BRPRA) було закладено основи сучасної теорії окиснювальної деструкції полімерів. Фармер указав на особливу роль у цих процесах первинних продуктів окиснення - гідропероксидів. Боланд установив, що найбільш ефективними антиоксидантами можуть бути речовини, що легко окисню-

ються і при дуже низьких концентраціях здатні обривати ланцюг радикальної реакції.

Класифікація деструкції може бути проведена за принципом природи діючого агента та характеру його дії на макромолекулу. У цьому випадку процеси деструкції поділяють на дві групи:

1) реакції, що індуковані фізичними агентами – під впливом температури (термодеструкція), світла (фотодеструкція), радіаційного випромінювання (радіоліз) та при механічних навантаженнях (механодеструкція).

2) реакції, що індуковані хімічними агентами – хемодеструкція (наприклад термоокиснювальна).

У свою чергу ці групи діляться на підгрупи: реакції розриву ланцюга та реакції без його розриву.

Інший принцип класифікації базується на механізмах руйнування полімеру.

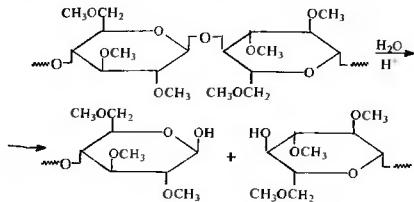
1. Деструкція за законом випадку, коли макромолекула розривається на олігомерні шматки – процес зворотній реакції поліконденсації. Якщо прийняти, що ймовірність розриву хімічних зв'язків макромолекул, здатних до деструкції, однакова в будь-якому місці ланцюга і при цьому утворюються два уламки, що далі не деполімеризуються, то середній ступінь полімеризації може бути розрахований з рівняння

$$-\ln \frac{\bar{P}_n - 1}{\bar{P}_n} = \ln \frac{\bar{P}_{n_0} - 1}{\bar{P}_{n_0}} + k_B t \quad (5.1)$$

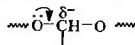
де  $k_B$  – константа швидкості випадкового розриву ланцюга,  $\bar{P}_{n_0}$  – та  $\bar{P}_n$  ступінь полімеризації полімеру до і після початку деструкції відповідно. Для ступенів перетворення менше 5% використовують більш просте рівняння:

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{1}{\bar{P}_{n_0}} + k_B t \quad (5.2)$$

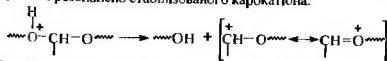
Типовим прикладом деструкції полімерів за законом випадку, що відповідає рівнянню 5.1 (рис. 5.1), є гідроліз метилцелюлози концентрованою соляною кислотою при 0°C:



Легкість, з якою проходить кислий гідроліз целюлози, пояснюється ацетальною природою зв'язків між її β-D-глюкозидними ланками. Незважаючи на близьку будову етерів та ацеталів, здатність їх до гідролізу на 7-8 порядків нижча, ніж у ацеталів. З одного боку, це пояснюється індукційним ефектом двох сусідніх атомів кисню



З іншого – енергетичною вигідністю розкладу оксонієвого йона, який виникає при протонізації ацетального зв'язку і розкладається з утворенням резонансно стабілізованого карбкатиона:



Стабільність таких катіонів підтверджується і тим, що розклад ацеталів ніколи не супроводжується процесами ізомеризації.

Незважаючи на те, що в целюлозі кінцеві напіацетальні зв'язки  $-O-C-OH$ десь у 1,5 рази більш реакційноздатні ніж ацетальні, що утворюють ланцюг, гідролітична деструкція проходить за законом випадку. Це пов'язано з кінетикою процесу – концентрація кінцевих груп, наприклад у целюлози з  $\bar{M}_n = 100\ 000$ , у 300 разів менша ніж ацетальних.

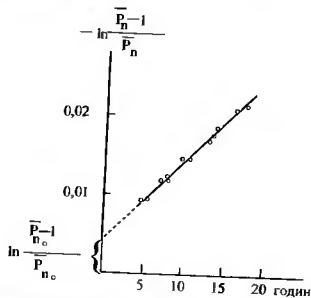


Рис. 5.1. Логарифмічна залежність ступеня полімеризації метилцелюлози від часу гідролізу

У загальному випадку процесу гідролізу ацеталів сприяє паралельна орієнтація зв'язку  $-C-O-$  із неспареною парою електронів непронованого атома ксню.

2. Деструкція за законом кінцевих груп (за "принципом доміно") шляхом послідовного відриву мономерних ланок з кінців макромолекул – процес зворотний полімеризації, тобто деполімеризація.

Для монодисперсного полімеру виведено таку залежність ступеня полімеризації:

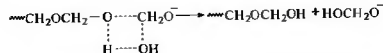
$$\frac{\bar{P}_n}{\bar{P}_{n_0}} = \frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_{w_0}} = 1 - \alpha \quad (5.3)$$

де  $\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0}$ ;  $m_0$  та  $m$  – маси полімеру до та після деструкції.

Згідно з рівнянням 5.3 ступінь полімеризації зменшується за лінійним законом зі збільшенням ступеня деструкції полімеру.

Деполімеризація по кінцевих групах у чистому вигляді зустрічається рідко. Найбільш яскраво вона виявлена при розкладі полімерів альдегідів. Як уже згадувалося (див.: Полімерна хімія, ч. II), поліальдегиди легко деполімеризуються по кінцевих напіацетальних групах і на відміну від розглянутої вище целюлози реакційноздатність цих груп набагато більша ніж ацетальних. У зв'язку з цим промислово виробляється лише полімер найпростішого альдегіду – поліформальдегід з блокованими напіацетальними групами.

Класичним варіантом деполімеризації по кінцевих групах є лужний гідроліз неблокованого поліформальдегіду за схемою:



Майже повністю за "принципом доміно" проходить і деструкція цього полімеру при підвижених температурах на повітрі (термоокиснення) з гомолітичним розривом зв'язків



Так, при 220°C неблокований поліформальдегід деструктує зі швидкістю 0,5–0,7% за хвилину.

3. Змішаний тип деструкції виникає, коли розклад макромолекули за законом випадку супроводжується деполімеризацією уламків, що утворилися. При цьому можливі такі варіанти:

а) один уламок стабільний, а другий розкладається (деполімеризується) до кінця. У цьому випадку середньочисловий ступінь полімеризації змінюється за законом

$$\frac{\bar{P}_n}{\bar{P}_n^0} = 1 - \alpha$$

до досить значних ступенів перетворення, бо розриви макромолекул біля їх кінців починають помітно впливати на процес лише при  $\bar{P}_n < 10$ .

б) обидва уламки розкладаються до кінця, тоді

$$\frac{\bar{P}_n}{\bar{P}_n^0} = \frac{n}{n_0} (1 - \alpha),$$

(де  $n_0$  та  $n$  – початкова та поточна концентрація макромолекул), а найбільш імовірна зміна  $\bar{P}_n$  та  $\bar{P}_w$  відбувається однаково за законом

$$\frac{\bar{P}_n}{\bar{P}_n^0} = \frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_w^0} = \sqrt{1 - \alpha}.$$

Слід відмітити, що тип деструкції твердого полімеру може відрізнятися від типу розкладу в розчині. Наприклад, макромолекули целюлози мають у протофібрилах складчасту конформацію, причому в кожній складці міститься 8 елементарних ланок. Як показали дослідження, на вершинах таких складок глюкозидні зв'язки мають підвищену реакційну здатність, і гідроліз целюлози в гетерогенних умовах приводить до утворення олігомерів з  $\bar{P}_n \approx 8$ . Як було показано вище, у гомогенних умовах – розчині цей процес відбувається за законом випадку.

Разом із тим зручніше розглядати деструкцію в нерозривному зв'язку з процесами структурування та стабілізації. Взагалі термін *деструкція* більш поширений ніж *структурування* і нерідко неправильно використовується як синонім загального процесу – старіння.

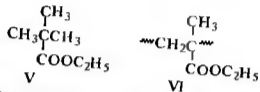
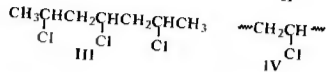
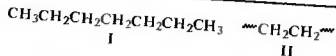
З іншого боку, більшість процесів старіння полімерів відбуваються в земній атмосфері в присутності кисню, тому часто розглядають разом, наприклад, термічну та термоокиснювальну або фото- та фотокиснювальну деструкції, незважаючи на те, що це не відповідає першій класифікації цих процесів.

Старіння полімерів може відбуватися за радикальним, йонним та молекулярним механізмами. Руйнування багатьох матеріалів як в атмосфері, так і в космосі найчастіше пов'язано з гомолітичним розривом ковалентних зв'язків та утворенням радикалів. Іонні механізми мають суттєве значення при деструкції в агресивних середовищах та під впливом йонізуючого випромінювання високої енергії. Молекулярні механізми великої ролі в процесах старіння не відіграють.

Найбільш вивчено радикальні процеси старіння. При їх дослідженні особливу роль зіграв метод електронного парамагнітного резонансу – ЕПР. Цей метод, як правило, використовується для вивчення макрорадикалів, які є первинними продуктами старіння.

**Термічна деструкція.** Енергії хімічних зв'язків між атомами як в молекулах низькомолекулярних сполук, так і в макромолекулах полімерів з такою ж будовою елементарної ланки однакові. У зв'язку з цим можна було б припустити, що процеси термолізу пар таких сполук, як, наприклад, декан (I) та поліетилен (II), 2,4,6-трихлоргептан (III) та поліхлораїніл (IV) або стилівий естер триметилоцтової кислоти (V) та поліетилметакрилат (VI) будуть між собою схожі.

Однак хоча продукти термолізу як I та II (суміш алканів та алкенів), так III і IV (хлористий водень) збігаються, однак полімери розкладаються при температурах значно нижчих, ніж відповідні їм низькомолекулярні модельні сполуки. А при термічному розкладі V та VI це й утворюються зовсім різні продукти: з модельної сполуки – етилен та триметилоцтова кислота, а з полімеру – мономер (стиліметакрилат) з високим виходом.



Така різниця в процесах термічної деструкції низькомолекулярних сполук та полімерів пояснюється двома причинами.

По-перше, хоча ми зображуємо молекули полімерів як послідовність однакових мономерних ланок, приєднаних "головою до хвоста", насправді будова їх складніша. Так, залежно від умов синтезу полімери можуть містити невелику кількість ланок типу "голова до голови" або "хвіст до хвоста", різні кінцеві групи, розгалуження та інші дефекти. Саме ці дефекти стають центрами ініціювання процесів деструкції, що приводить до значного зниження термічної стійкості полімерів порівняно з очікуваною згідно з їх ідеалізованими формулами.

По-друге, у довгих ланцюгах полімерів можуть проходити реакції, що неможливі в малих молекулах. Прикладом таких реакцій є згадана вище деполімеризація етилметакрилату.

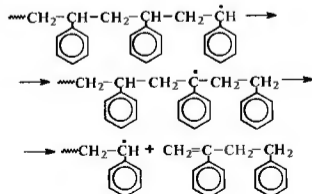
Термічна деструкція полімерів може бути двох типів – з розривом зв'язків головного ланцюга або може проходити лише між фрагментами замісників. У першому випадку нерідко деструкція проходить з утворенням мономеру, тобто іде деполімеризація. Здатність полімерів до термічної деполімеризації ілюструє табл. 5.1. Як видно з таблиці, деякі полімери здатні деполімеризуватися до мономеру зі 100%-им виходом. Деполімеризацію можна використати як препа-

ративний лабораторний метод синтезу мономерів. Так, наприклад, зручно одержувати тетрафторетилен з тефлону

Таблиця 5.1. Виходи мономерів при деполімеризації полімерів

| Полімер                     | Вихід мономеру, % | Полімер               | Вихід мономеру, % |
|-----------------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|
| Поліметилметакрилат         | 100               | Поліметакрилонітрил   | 100               |
| Полістирол                  | 42                | Полівініліденціанід   | 100               |
| Полі- $\alpha$ -метилстирол | 100               | Полізобутилен         | 32                |
|                             |                   | Поліпропілен          | 2                 |
| Полі- $m$ -метилпірол       | 52                | Поліметилакрилат      | Следи             |
|                             |                   | Полібутадієн          | 1,5               |
| Поліетилен                  | < 1               | Поліізопрен           | 12                |
| Політетрафторетилен         | 100               | Поліхлортрифторетилен | 28                |

Які ж продукти, крім мономеру, можуть утворюватися при термічній деструкції? Розглянемо це на прикладі полістиролу. Крім 42% мономеру, (табл. 5.1) виділяється також деяка кількість бензолу і толуолу. Крім того, утворюється значна кількість димеру, тримеру, тетрамеру та пентамеру. Ці олігомери одержують за рахунок внутрішньомолекулярних реакцій переносу ланцюга, які можна зобразити схемою



Специфічною особливістю деполімеризації стиролу є велика початкова швидкість зниження молекулярної маси з наступним її зменшенням (рис. 5.1).

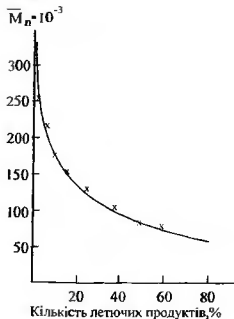


Рис.5.2. Зменшення молекулярної маси полістиролу при 290°C

Існують дві протилежні теорії пояснення цього явища. В одній із них припускається, що фрагменти ланцюга, які утворюються при внутрішньомолекулярному перенесенні його, занадто важкі і не випаровуються з реакційної системи навіть при температурі розкладу.

Згідно з другою теорією в полістиролі існує певна кількість "ослаблених зв'язків", які рвуться на самому початку деструкції. Існує багато даних, що підтверджують кожну з цих теорій. Внутрішньомолекулярне перенесення безсумнівно сприяє зниженню молекулярної маси на більш пізніх стадіях деполімеризації, однак її початкове різке зменшення пов'язано з існуванням у ланцюзі порівняно слабких зв'язків.

Якщо молекула полімеру рветься за відсутності газотворення, то

$$P_t = P_0 / (s + 1)$$

де  $P_0$  та  $P_t$  – початкова довжина полімерного ланцюга та довжина на момент часу  $t$  відповідно;  $s$  – середня кількість розривів зв'язків на молекулу за час  $t$ . Тоді

$$s = (P_0 / P_t) - 1,$$

і частка розірваних зв'язків  $\alpha$  задається рівнянням

$$\alpha = s / P_0 = 1 / P_t - 1 / P_0.$$

Якщо ймовірність розриву для всіх зв'язків ланцюга однакова, то

$$\alpha = kt,$$

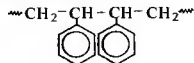
де  $k$  – константа швидкості реакції розриву ланцюга.

Останнє рівняння – рівняння прямої, що проходить через початок координат. Однак, якщо в ланцюгах існують якісь слабкі зв'язки, то залежність буде такою:

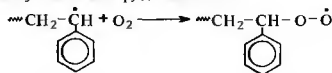
$$\alpha = \beta + kt,$$

де  $\beta$  – частка слабких зв'язків у ланцюзі полістиролу. Відповідна пряма буде відсікати на осі ординат відрізок, рівний  $\beta$ . Проведені експерименти показують, що такі зв'язки існують (рис. 5.2).

Природа слабких зв'язків у полістиролі остаточно не визначена. Одні з дослідників вважають, що це зв'язки між ланками, приєднаними за типом "голова до голови":



Інші, що більш імовірно, вважають, що це пероксидні ланки, які утворилися при кополімеризації стиролу зі слідами кисню, який повністю вилучити з мономеру досить важко





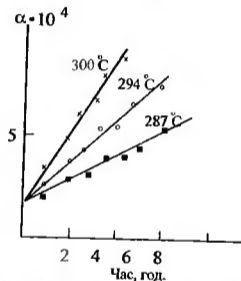
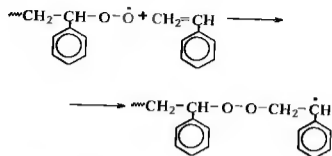
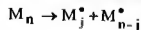


Рис. 5.3. Залежність частки зв'язків ( $\alpha$ ), що розірвалися в ланцюзі полістиролу від часу нагрівання при різних температурах

Незважаючи на те, що такі полімери, як поліметилметакрилат, полістирол та інші (табл. 5.1) деструктують по-різному, цей процес усе ж може бути описаний однією і тією ж схемою деполімеризації

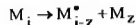
Статистичне ініціювання



Ініціювання на кінцевих групах  $M_n \rightarrow M_{n-1}^* + M^*$

Реакція зворотня росту ланцюга  $M_i \rightarrow M_{i-1}^* + M$

Внутрішньомолекулярне перенесення та розрив



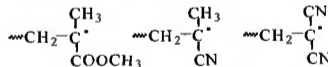
Міжмолекулярне перенесення  $M_i^* + M_n \rightarrow M_i + M_n^*$

Розрив ланцюга  $M_n^* \rightarrow M_j + M_{n-j}^*$

Обрив ланцюга  $M_i^* + M_j \rightarrow M_i + M_j$  або  $M_{i+j}$

де  $n$  – довжина ланцюга у вихідного полімеру;  $M_n$ ,  $M_j$  і т. ін. та  $M_i^*$ ,  $M_j^*$  і т. ін. – мертві полімерні фрагменти деструкції та макрорадикали відповідно.

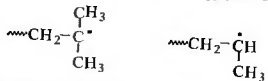
З даних табл. 5.1 можна зробити висновок, що деполімеризація до мономеру характерна для полімерів, одержаних з 1,1-двозаміщених мономерів. Значна стабільність радикалів, які утворюються при деструкції поліметилметакрилату, поліметакрилонітрилу та полівініліденаїду



а також відсутність активних атомів водню повністю подавляє реакцію перенесення, і єдиним процесом тут є реакція, протилежна росту ланцюга.

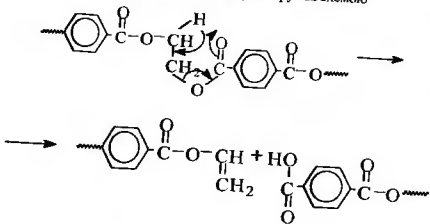
Стабілізуюча дія двох метильних груп у 1,1-заміщених ланках поліізобутилену, як і відсутність активного атома водню, вже недостатні для повного виключення реакції перенесення. У випадку поліпропілену

утворюється дуже активний радикал, і є активні атоми водню, тому тут при термолізі утворюються лише сліди мономеру (табл. 5.1)

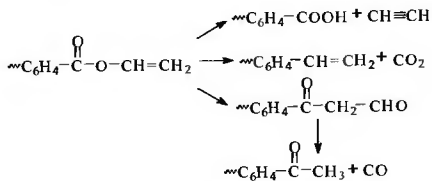


Особливий випадок являє собою термодеструкція політетрафторетилену (тефлону). Оскільки енергія зв'язку вуглець-фтор значно більша, ніж у зв'язку вуглець-водень, процес перенесення з відщепленням атома фтору практично не відбувається і утворюється 100% мономеру. Заміна одного атома фтору на хлор у фторопласті-3 завдяки малій енергії зв'язку вуглець-хлор зменшує вихід мономеру при термодеструкції до 28%.

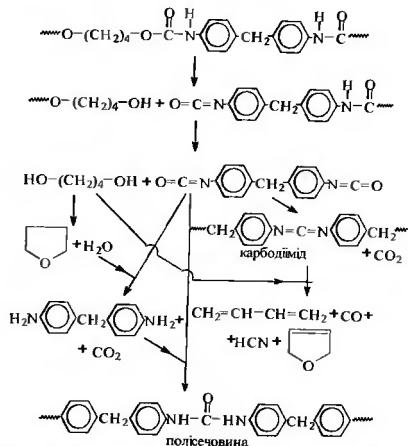
Якщо для карболандцових полімерів термодеструкція проходить з утворенням радикалів, тобто відбувається гомолітичний розрив хімічних зв'язків, то для гетероландцових полімерів характерні гетеролітичні йоногенні розриви. Так, термодеструкція поліетилентерофталату (лавсану) відбувається з розривом естерних груп за схемою



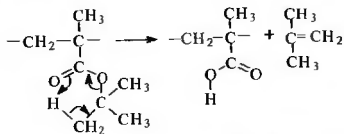
Такий розрив проходить за законом випадку в будь якій ділянці ланцюга, що супроводжується зменшенням молекулярної маси поліестеру. Головними леткими продуктами термічної деструкції лавсану є терефталева кислота, ацетальдегід та оксид вуглецю, крім того, у меншій кількості утворюється також складна суміш продуктів, в якій ідентифіковані бензоїла та *p*-ацетилбензоїла кислоти, бензофенон, кетони, вода, етилен та аетилен. Показано, що утворена при деструкції кінцева вінілбензоатна група може далі розкладатися за різними напрямками



Особливо складно проходить термодеструкція лінійних поліуретанів. Дані спектроскопії показують, що при 210°C кількість уретанових зв'язків різко падає, і вони майже зникають, але ніяких нових продуктів при цьому не утворюється. Це може означати, що відбувається деполімеризація (деполіконденсація) з утворенням кінцевих ізоціанатних та гідроксильних груп, що приводить урешті-решт до утворення двох вихідних мономерів, які розкладаються та структуруються далі. Так, лінійний поліуретан на основі *n,n'*-дифенілметандіізоціанату та 1,4-бутандіолу термічно розкладається за схемою

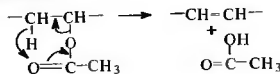


Іноді в процесах деструкції полімерів значну роль відіграють бічні замісники. Вище вже згадувалося, що для поліметилметакрилату головним наярком деструкції є деполімеризація. За таким механізмом деструктують й інші алкілметакрилати, наприклад, етил, *n*-пропіл, *n*-бутил, *n*-гексил. Але у випадку, коли алкіл містить у  $\beta$ -положенні метильну групу, процес проходить лише за рахунок розкладу естерної групи, як це відбувається з полі-*трет*-бутилметакрилатом

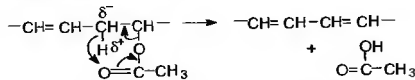


Аналогічна схема термічного розкладу в полізопропіл- та полі-*втор*-бутилметакрилату, де в  $\beta$ -положенні алкільного радикала стоїть метильна група.

У полівінілових естерах теж відбувається розклад естерної групи, однак виділяється карбонова кислота, і в головному ланцюзі виникає подвійний зв'язок:



Завдяки електроноакцепторним властивостям  $C=C$ -зв'язків реакція передається від однієї ланки до іншої з поступовим утворенням полімеру із системою спряження – полівінілену:

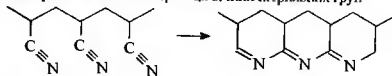


При такій деструкції полівінілацетат повільно змінює колір від жовтого до оранжевого, що далі переходить у червоний.

Деструкція за бічними замісниками має практичне втілення. Під час розробки в кінці 50-х рр. технології одержання текстильного волокна з поліакрилонітрилу виникли серйозні проблеми зі зміною цим волокном кольору під час експлуатації, особливо при прасуван-

ні. Вирішити ці проблеми допомогло вивчення механізму цього процесу. Більше того, з часом інтерес до термічної деструкції цього полімеру значно збільшився у зв'язку з можливістю одержання при цьому дуже міцного вуглецевого волокна, що знайшло використання для армування композиційних матеріалів на основі синтетичних полімерів. Таке волокно можна одержати з допомогою прецизійно запрограмованого нагрівання поліакрилонітрилу до температур вище  $1000^{\circ}\text{C}$ . Цей процес проходить за такими стадіями:

1. Забарвлення поліакрилонітрилу відбувається при  $250^{\circ}\text{C}$  завдяки полімеризації або олігомеризації бічних нітрильних груп



2. Процес забарвлення характеризується зміною електронного спектра лише у видимій частині і супроводжується переходом від світло-коричневого до темно-коричневого кольору. Жовтого та червоного забарвлення, характерного для повільного утворення спряжених систем, як це було вище показано на прикладі полівінілацету, тут не спостерігається.

3. Головною особливістю цієї реакції є швидке виділення великої кількості тепла на стадії циклізації за рахунок розкриття зв'язку  $\text{C}\equiv\text{N}$ . Подальший хід реакції може навіть призвести до вибуху. Як показали дослідження, це пов'язано з екзотермічним процесом утворення  $\text{NH}_3$  та  $\text{HCN}$ . Незадовго перед початком цього процесу проходить швидке зменшення маси зразка, що не можна пов'язати з виділенням аміаку та ціановодню, а лише припустити, що відбувається розрив полімерних ланцюгів з утворенням фрагментів, схожих за структурою з полімером.

Детальне вивчення цих реакцій дозволило зробити такі висновки:

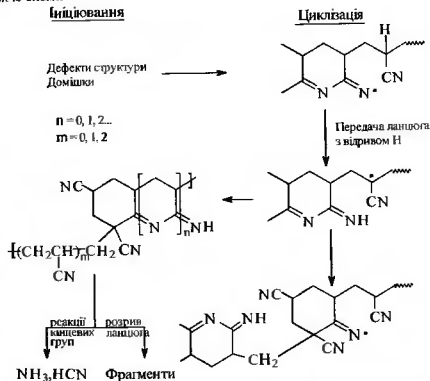
- процес проходить за радикальним механізмом;
- у відсутності домішок в полімері ініціювання відбувається на дефектних структурах зі зниженою стабільністю;

в) спряжені нітрильні структури мають невелику довжину і зв'язуються між собою сегментами незмінених мономерних ланок;

г) для реакції характерні довгі кінетичні ланцюги за рахунок реакції їх передачі;

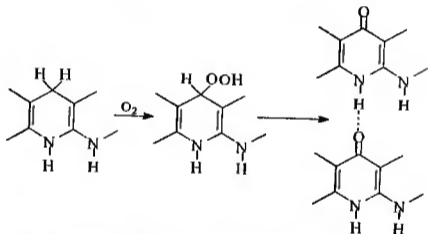
д) аміак утворюється з кінцевих іміногруп  $\text{NH}$  спряжених структур;

є) ціановодень утворюється з незмінених акрилонітрильних ланок. Механізм циклізації поліакрилонітрилу відповідає наведений нижче схемі:



Вихідним матеріалом у виробництві вуглецевих волокон є продажне акрилонітрильне волокно. Для одержання якісних вуглецевих волокон важливо зберегти вихідну структуру волокна під час його карбонізації при температурі вище  $1000^{\circ}\text{C}$ . Основною проблемою є екзотермічний

процес, оскільки інтенсивне тепловиділення може призвести до руйнування структури волокна. У зв'язку з цим поліакрилонітрильє волокно слід нагрівати в присутності повітря при 200°C упродовж декількох годин. Кисень, з одного боку, ініціює процес низьких температур, зменшуючи інтенсивність екзотермічної реакції, з іншого – утворює алілідіпероксидні групи. Ці групи при розкладі направляють реакцію в бік утворення карбонільних сполук. Утворення водневих зв'язків між карбонільними групами та вторинними аміногрупами сусідніх полімерних ланцюгів забезпечує зберігання фізичної структури волокна при подальших реакціях деструкції:



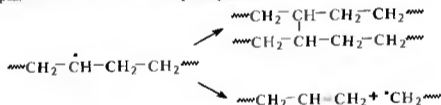
**Фотодеструкція.** У сонячне світло, що досягає поверхні Землі, входить випромінювання з довжинами хвиль інфрачервоної (>700 нм), видимої (400–700 нм) та ультрафіолетової (<400 нм) частини спектра. Для довжин хвиль 700, 400 та 300 нм енергії світлових квантів складають 170, 300 та 390 кДж/моль відповідно. Енергії зв'язків C–C та C–H у середньому складають відповідно 420 і 340 кДж/моль, хоча в певних умовах можуть бути значно нижчими під впливом сусідніх атомів і структури. Таким чином, енергія ульт-

рафіолетового світла, а іноді й видимого, може бути достатньою для розриву хімічних зв'язків у полімерах.

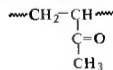
Сама дія світлового кванту з достатньою енергією не обов'язково приводить до розриву хімічного зв'язку. Для поглинання такої енергії ще потрібна наявність хромофорних груп. У полімерах найчастіше ними можуть бути подвійні зв'язки, карбонільні та ароматичні групи.

Здавалося б, що повністю насичені поліолефіни, що не мають хромофорних груп, мають бути інертні до фотодеструкції. Однак більшість полімерів у тому чи іншому ступені під впливом світла деструктують. Це пов'язано з присутністю в них невеликих кількостей домішок або з існуванням дефектів макромолекулярної структури.

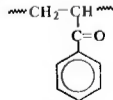
При опромінуванні поліетилену ртутною лампою з  $\lambda_{\text{max}} = 245$  нм виникає як розрив ланцюгів, так і утворення макромолекулярних зв'язків. Це може бути пояснено лише утворенням у полімері вільних радикалів з їх подальшим перетворенням



Уже давно встановлено, що одними з найбільш чутливих до УФ-випромінювання полімерів є полікетони. Швидко проходить фотодеструкція з розривом головного ланцюга, наприклад, у поліметилвінілкетоні (I) та плівнілфенілкетоні (II)



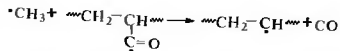
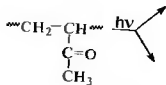
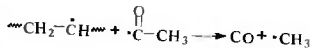
I



II

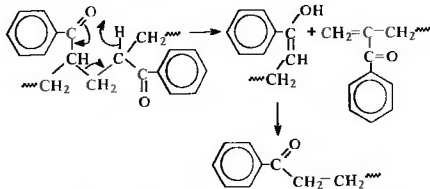
Легка фотодеструкція таких полімерів знайшла практичне втілення у створенні полімерів, що руйнуються під впливом світла. Якщо якийсь полімерний виріб (плівка, тара та ін.), що містить невелику частину внілкетонного комомеру, викидається на звалище. Його молекулярна маса швидко зменшується під впливом сонячного світла. Крихкий залишок, що утворився, легко стирається на порох та розсіюється або знищується мікроорганізмами, що не відбувається з вихідним високомолекулярним матеріалом.

Фотоліз поліметилвінілкетону відбувається за схемою



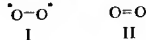
Метильний та ацетильний радикали відщеплюють від полімеру атоми водню з утворенням метану та ацетальдегіду відповідно, які разом з оксидом вуглецю є головними леткими продуктами фотолізу поліметилвінілкетону.

Уже не за радикальним механізмом відбувається розщеплення під впливом світла поліфенілвінілкетону:



**Окиснення полімерів.** Як і більшість органічних речовин, полімери окиснюються киснем повітря, особливо при підвищених температурах. Окиснення супроводжується деструкцією та структурованням. Специфічною властивістю лінійних полімерів є їх висока чутливість до невеликого ступеня деструкції, яка різко зростає з молекулярною масою.

Незбуджена молекула кисню знаходиться в триплетному стані, тобто являє собою бірадикал (I). У збудженому стані кисень синглетний (II)



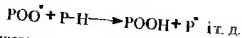
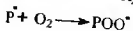
У певних умовах синглетний кисень може відігравати важливу роль в автоокисненні, однак при проходженні радикальної ланцюгової реакції він, як правило, реагує, знаходячись в основному (триплетному) стані.

Найкраще вивчено процес термоокиснювального старіння вуглеводневих полімерів (Р-Н), який складається з таких стадій:

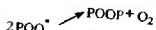
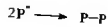
I. Ініціювання (зародження ланцюга)



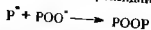
2. Ріст ланцюга



3. Обрив ланцюга

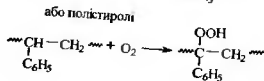
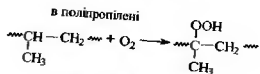


продукти, що не містять пероксидних груп

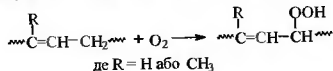


Розглянемо ці стадії окремо.

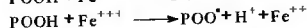
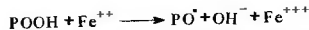
Зародження (ініціювання) ланцюгів починається з найбільш активних зв'язків макромолекул, наприклад з окиснення третинного атому вуглецю



У макромолекулах дієнових каучуків найлегше окиснюється  $\text{CH}_2$ -група, що знаходиться поруч з подвійним зв'язком (алільна):

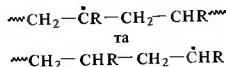


У літературі існує багато вказівок, що розклад гідропероксидів каталізується мікродомішками сполук металів перемінної валентності. У ряді випадків полімери містять такі мікродомішки в помітних кількостях завдяки особливості технології їх одержання та переробки (залишки ініціатора, продукти корозії апаратури і т. ін.). Такі процеси, наприклад, можуть відбуватися під впливом іонів заліза:



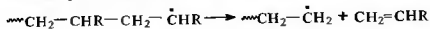
У результаті таких реакцій один іон металу може викликати декілька актів розкладу гідропероксидів.

Стадія росту вивчена з допомогою ЕПР- та ІЧ-спектроскопії. Полімерні радикали  $P^{\bullet}$  за місцем знаходження неспареного електрона можна розділити на серединні та кінцеві:

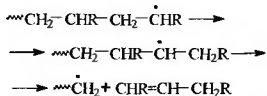


Серед реакцій серединних радикалів особливий інтерес має їх рекомбінація, що приводить до зшивання макромолекул, тобто структурування.

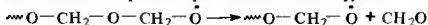
Кінцеві радикали здатні до деполімеризації:



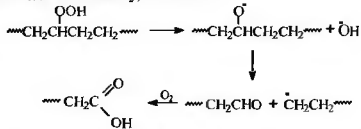
Іноді цей процес проходить з попередньою ізомеризацією макро-радикала:



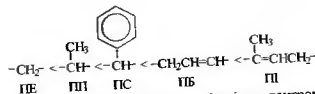
Для поліолефінів така деполімеризація проходить з незначною швидкістю, й її продукти можна ідентифікувати лише з допомогою дуже чутливих методів аналізу, таких як газова хроматографія. Для деяких інших полімерів, наприклад поліформальдегіду, деполімеризація є головним напрямком термоокиснювальної деструкції:



Зручніше слідкувати за ходом окиснення вуглеводневих полімерів з допомогою  $^{13}\text{C}$ -спектроскопії по зміні характеристикних смуг в області  $1710\text{--}1735\text{ см}^{-1}$ . Ці смуги найчастіше відносяться до сумарного поглинання альдегідних ( $1735\text{ см}^{-1}$ ) та кетонних ( $1720\text{ см}^{-1}$ ) груп на ранніх стадіях процесу. На більш глибоких стадіях деструкції основними продуктами робляться кислоти ( $1710\text{ см}^{-1}$ ). Поява карбоксильних груп свідчить про розрив вуглеводневого ланцюга, наприклад для поліетилену, за схемою:

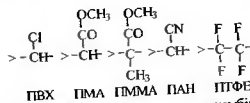
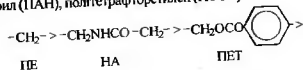


Для вуглеводневих полімерів швидкість окиснення зростає в ряду: поліетилен (ПЕ), поліпропілен (ПП), полістирол (ПС), полібутадієн (ПБ), поліізопрен (ПІ)

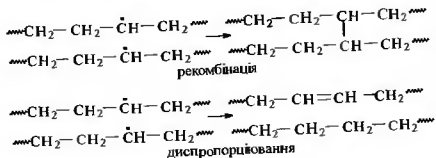


Така залежність пояснюється делокалізацією електрона за рахунок часткової делокалізації електронів на замісниках.

У полімерах, що містять гетероатомі, найбільше значення має полярність. У цьому випадку швидкість окиснення зменшується в ряду: поліетилен (ПЕ), найлон (НА), поліетилентерефталат (ПЕТ), полівінілхлорид (ПВХ), поліметилакрилат (ПМА), поліметилметакрилат (ПММА), поліакрилонітрил (ПАН), політетрафторетилен (ПТФЕ)

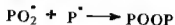
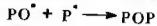


Обрив ланцюга відбувається за рахунок рекомбінації або диспропорціонування радикалів, що знаходяться в одній або двох макромолекулах:





Відбувається рекомбінація й інших мажоранрадикалів:



Усі реакції рекомбінації ведуть до структурування (зшивання) полімерів.

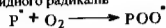
### 5.3. Стабілізатори полімерів

Вище було показано, що головними "ворогами" полімерів є тепло, світло та кисень повітря. Більшість полімерів експлуатуються при майже безперервному впливі цих трьох факторів. Речовини, що здатні затримати "псування" органічних речовин, у тому числі природних полімерів, використовувалися з давніх-давен. Тубільці Південної Америки для збереження харчових якостей ведмежого жиру використовували екстракти кори червоного ільма. Фармацевти при виготовленні ліків на жировій основі додавали до них екстракти бруньок дуба та берези, що значно збільшувало час їх використання. Пізніше було встановлено, що в корі та бруньках деяких дерев містяться естери галової кислоти – ефективні природні антиоксиданти.

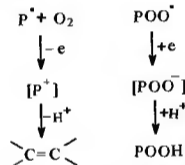
Сьогодні у світі виробляється більше 150 млн т синтетичних полімерів. Для захисту цих полімерів потрібно приблизно 1,5 млн т стабілізаторів. Вони збільшують термін використання полімерних матеріалів, підвищують їх стабільність та надійність у роботі. Без використання стабілізаторів неможливий синтез та переробка таких важливих полімерів, як, наприклад, дієнові каучуки та поліформальдегід. Після одержання Д.Натта поліпропілену деякий час цей полімер вважався неперспективним для промислового виробництва, бо дуже легко окиснювався при експлуатації на повітрі. Лише після знаходження ефективних стабілізаторів поліпропілену цей полімер став широко відомим багатотоннажним промисловим продуктом.

### 5.3.1. Механізм дії антиоксидантів

Вище було показано, що ріст ланцюга в реакції окиснення вуглеводневих полімерів проходить з поперемінним утворенням вуглецевого та гідропероксидного радикалів

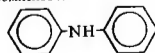


Обірвати ланцюг можна окисненням вуглецевого радикала до карбоніона з подальшим перетворенням в інертні продукти реакції (наприклад, олефіни) або відновленням пероксидного радикала до гідропероксиду:

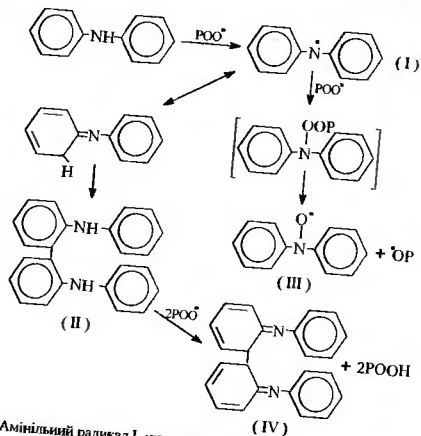


Антиоксиданти, дія яких заснована на наведених вище механізмах, мусять бути відповідно акцепторами та донорами електронів.

Першими були відкриті й застосовані антиоксиданти-донори. Ще в початкових дослідженнях каучуків було помічено, що деякі вулканізуючі агенти одночасно підвищують стійкість гум до старіння. Найбільшу увагу серед них привернули до себе арилами́ни. Найпростіший серед них – дифеніламіні́н був першим антиоксидантом, що почав вироблятися промислово:

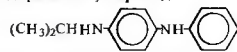


Стабілізуюча дія ариламінів може бути представлена такими реакціями:

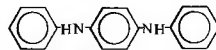


Амінільний радикал I, що утворюється спочатку, дуже реакційно-здатний і здатний реагувати по двох напрямках, утворюючи продукти, які теж є антиоксидантами. Димерний продукт II такий же ефективний стабілізатор, як і вихідний ариламін, але має меншу леткість. Стабільний нітрокислий радикал III, як буде показано нижче, відноситься до важливої групи антиоксидантів – акцепторів електронів. Головним недоліком ариламінів є те, що в їх присутності виникає

забарвлення полімерів, пов'язане з утворенням спряжених лінійних продуктів IV. Дифеніламін у наш час не застосовується завдяки високій леткості. У виробництві автомобільних шин сьогодні використовують 4-амінодифеніламіни, наприклад:

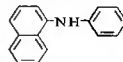


N-ізопропіл-N'-феніл-n-фенілендіамін



N,N'-дифеніл-n-фенілендіамін

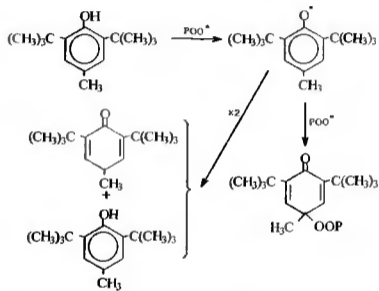
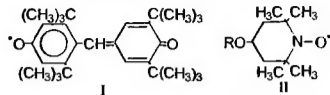
Широко використовуються в гумовій промисловості також неозони – нафтилфеніламіни, наприклад:



$\alpha$ -нафтилфеніламін (Неозон А)

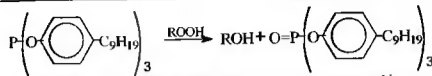
Для безбарвних та світлих полімерів були розроблені антиоксиданти, що не викликають забарвлення, на основі заміщених фенолів. Найбільш простою і важливою сполукою цього класу, що знайшла розповсюдження в різних галузях технології (у тому числі й в харчовій промисловості), є фенол з просторово екранованою гідроксильною групою – 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол (іюнол). Першим етапом окиснення цього стабілізатора є утворення стабільного фенокисильного радикала, який навіть може бути одержаний в кристалічній формі. Схему окиснення іюнолу наведено нижче.

Дія акцепторних антиоксидантів заснована на окисненні або "уловлюванні" вільних радикалів у відсутності кисню. До них відносяться відомі інгібітори радикальної полімеризації, наприклад бензохінон. Найбільш ефективними стабілізаторами такого типу є гальвіноксил (I) та нітроксили (II):

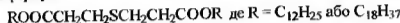


Багато сполук різноманітної структури катализують розклад гідропероксидів, однак у більшості випадків ці реакції приводять до утворення вільних радикалів. Таким чином, такі катализатори, серед яких найбільш відомими є солі перехідних металів, є промоторами окиснення, а не антиоксидантами.

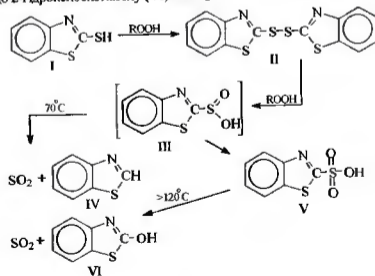
Серед антиоксидантів, що відновлюють гідропероксиди без утворення вільних радикалів, слід відмітити фосфіти, які довгий час використовуються як стабілізатори синтетичних каучуків при їх зберіганні. Так, у промисловості виробляється тринонілфенілфосфіт, який стехіометрично відновлює гідропероксиди у відповідні спирти



Цей стабілізатор додатково має ще й властивості пластифікатора, але нині значно більше застосування знаходять сірковмісні сполуки, серед яких особливе значення мають діалкілтіодипропіонати загальної формули



Іншою важливою групою сірковмісних антиоксидантів є тіолати металів, представником яких є 2-меркаптобензтіазолат шинку. На схемі, наведеній нижче, показано низку процесів окиснення 2-меркаптобензтіазолу (I) гідропероксидами. При малих кількостях останніх головним продуктом взаємодії є відповідний дисульфід (II), який може й надалі виконувати стабілізуючі функції, окиснюючись спочатку до нестабільної 2-бензтіазолілсульфінової кислоти (III), що може термічно розкладатися до бензтіазолу (IV) та  $\text{SO}_2$ , або через 2-меркаптобензтіазолілсульфокислоту (V) до 2-гідроксибензтіазолу (VI) та  $\text{SO}_2$ .



Утворений  $\text{SO}_2$  теж є антиоксидантом і здатний далі взаємодіяти з гідропероксидами:



#### 5.4. Вогнестійкість полімерів

Вогнебезпечність природного полімеру целюлози, що входить до складу таких важливих для людини матеріалів, як деревина, папір та текстиль, була причиною величезної кількості трагедій протягом усієї історії людства. Упродовж декількох останніх сторіч проводилися спроби звести цю небезпеку до мінімуму шляхом додавання до матеріалів речовин, що уповільнюють горіння, оскільки зробити повністю негорючою речовину, яка складається з вуглецю, водню та кисню практично неможливо. В англійській мові ці речовини зуться ретардантами (від *to retard* – уповільнювати). У нас їх називають антипіренами (від гр. *πυρ* – вогонь).

В останні 40 років синтетичні полімери – пластики, каучуки та волокна поступово витіснюють традиційні матеріали і широко застосовуються в будівництві, оздоблюванні приміщень, наземного транспорту, літаків тощо.

Більшість цих полімерів є органічними сполуками, які нерідко ще горючіші, ніж целюлоза.

Те, що при горінні полімерів втрачаються експлуатаційні якості об'єктів, не є єдиною проблемою. Летальні випадки при пожежі й горінні полімерних матеріалів у більшості випадків пов'язані не з опіками, а із задухомою від диму або з отруєнням газами, які при цьому утворюються. Проблеми зменшення вогнебезпечності полімерних матеріалів дуже актуальні, але складні. Ці проблеми не тільки наукові, але також економічні та соціальні. Комфорт, що виникає при використанні сучасних полімерних матеріалів, спряжений з підвищеною небезпекою для життя людей. У багатьох випадках рішення про використання нових матеріалів залежить від того, наскільки значна ця небезпека.

Горючість полімерів вимірюється визначенням *граничного кисневого показника* (ГКП). У цьому методі смужка полімеру вертикально занурюється в суміш кисню та азоту і підпалюється зверху. Визна-

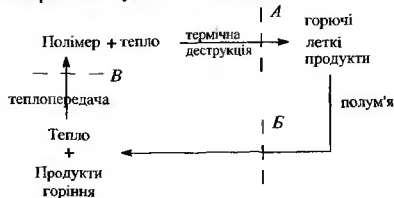
чається мінімальна кількість відсотків кисню, при якій можливе горіння зразка. Деякі ГКП наведено в табл. 5.2.

Таблиця 5.2. Граничний кисневий показник для деяких промислових полімерів

| Полімерний матеріал | ГКП, % | Полімерний матеріал | ГКП, % |
|---------------------|--------|---------------------|--------|
| Поліоксиметилен     | 16     | Найлон              | 25     |
| Поліметилметакрилат | 17     | Поліфеніленоксид    | 30     |
| Поліетилен          | 17     | Полівінілхлорид     | 47     |
| Поліпропілен        | 17     | Полівініліденхлорид | 60     |
| Полістирол          | 18     | Політетрафторетилен | 95     |
| Полівініловий спирт | 22     |                     |        |

Вміст кисню в повітрі ~21%, тобто багато полімерів на повітрі горять, але добре відомо, що під час пожеж горять полімери з ГКП більше 21%, тобто цей показник зменшується при високих температурах. На горючість полімеру впливає також вид виробу – плівки та волокно легше горять ніж монолітні блоки.

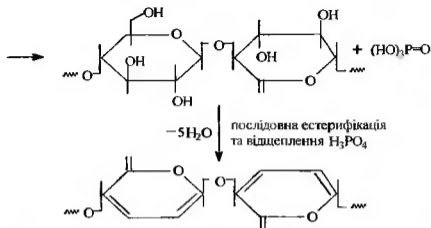
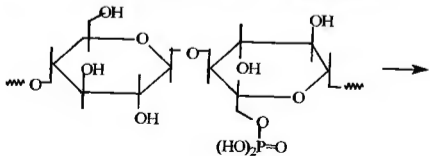
Взагалі горять не полімери, а леткі продукти їх розкладу. Цикл такого горіння може бути описаним схемою:



З наведеної схеми видно, що для постійного горіння полімеру необхідна постійна подача тепла для його термічної деструкції. Температура має бути достатньо високою, щоб продукти розкладу спалахнули, а кількість виділеного тепла, що одержить при цьому полімер, має бути достатнім для здійснення циклу, якщо первинне джерело тепла вилучено з циклу. Зрозуміло, що цей цикл може бути перерваним в одній або декількох точках *A, B* та *B*, щоб уповільнити горіння. Таким чином, проблема уповільнення горіння полімерів може бути вирішена одним або декількома способами: 1) модифікацією процесу термодеструкції; 2) гасінням полум'я; 3) зменшенням зворотної теплопередачі до полімеру.

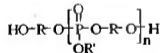
Хімічні сполуки, що є антипіренами, можуть бути внесені в полімер механічно як домішки, або хімічно як реагенти. Властивості антипіренів у більшості випадків залежать від дії шести елементів – фосфору, хлору, броду, бору, сурми та алюмінію.

Фосфат амонію вже більше 100 років застосовується для захисту целюлозових матеріалів – деревини, паперу та бавовни. Пізніше стали використовувати органічні фосфати, наприклад триоктилфосфат. При високих температурах неорганічні та органічні фосфати генерують фосфорну кислоту, що естерифікує гідроксильні целюлози з подальшим відщепленням кислоти і утворенням спряжених подвійних зв'язків

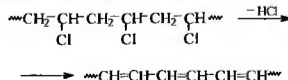


Як видно з наведеної схеми, одна молекула фосфорної кислоти може дегідрувати велику кількість ланок целюлози з утворенням стабільних спряжених зв'язків, що веде до її поверхневої графітизації. Додатковий, стримуючий горіння ефект дає також вода, що виділяється при естерифікації.

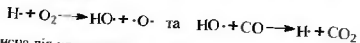
Ефективними антипіренами-реагентами у виробництві поліуретанів (див. с. 96) є олігодіоли, що містять фосфатні групи



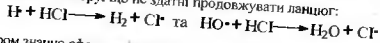
Високі значення ГКП для полівінілхлориду та полівінілденхлориду (табл. 5.2) пов'язані в першу чергу з відщепленням від їх ланцюгів при високій температурі  $\text{HCl}$  з утворенням термостійкої поверхневої плівки полімерів із системою спряження



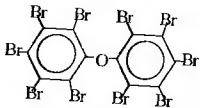
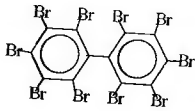
Найбільш розповсюдженими хлорвмісними антипіренами є хлоровані алкани  $C_{10} - C_{30}$ , які застосовуються для захисту поліолефінів. Механізм цього процесу остаточно не розкрито. Однозначно можна вважати тільки те, що при горінні хлор антипіренів перетворюється на  $HCl$ . Горіння вуглеводнів є складною розгалуженою ланцюговою радикальною реакцією, що складається з великої кількості елементарних стадій. Для розгалуження цих ланцюгів особливо важливими є реакції



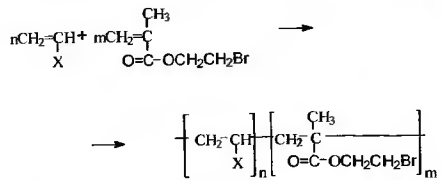
Захисна дія хлористого водню полягає в тому, що він взаємодіє з найбільш активними радикалами і ніби "гасить" їх утворюючи менш активні атоми хлору, що не здатні продовжувати ланцюг:



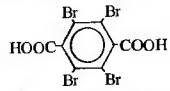
Бром значно ефективніший за хлор, хоча його сполуки значно дорожчі. Механізм дії уповільнення горіння сполуками броду аналогічний цим процесам для хлору. Серед відповідних антипіренів-домішок слід відмітити декабромдифеніл та декабромдифенілоксид



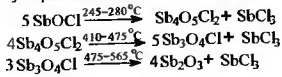
Виробляються і бромвмісні антипірени-реагенти. Це головним чином мономери, які вводяться в кополімеризацію або кополіконденсацію. Так, для захисту акрилових полімерів у систему вводиться комономер 2-брометилметакрилат.



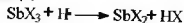
Лавсан можна зробити більш вогнестійким, додавши до терефталевої кислоти тетрабромтерефталеву



Досить часто разом із хлор- та бромвмісними антипіренами до полімерів додають триоксид сурми  $Sb_2O_3$  (правильніше  $Sb_4O_6$ ). При цьому виникає синергійний ефект: в епоксидних смолах, наприклад, суміш з 3%  $Sb_2O_3$  та 5% Br (за масою) дає такий же ефект, як і 15% Br. Хлорвмісні антипірени в поліолефінах теж робляться значно ефективніші у присутності цього оксиду. Вважається, що при горінні таких композицій утворюються оксигалогеніди ( $Sb_2O_3 + 2HX \rightarrow 2SbOX + H_2O$ ). Оксигалогенід сурми, наприклад, розкладається в три стадії з утворенням  $Sb_2O_3$  та легкого трихлориду  $SbCl_3$ :



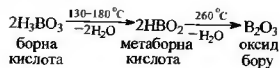
Як для хлор-, так і для бромвмісних антипіренів оптимальне співвідношення галоген/сурма близьке до 3 : 1, що свідчить про активність саме тригалогенідів. Вважається, що останні у газовій фазі взаємодіють з радикалами, що розгалужують ланцюги окиснення і утворюють галогенводні



Як показано вище, галогенводні у свою чергу теж "гасять" активні радикали.

Сполуки алюмінію без сумніву є найстарішими антипіренами. Більше 200 років тому алюмінієвий галул уже використовувався для підвищення вогнестійкості будівельної деревини та бавовняних тканин. І в наші дні тригідрат оксиду алюмінію  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  є найбільш багатотоннажним з виробництва антипірену для полімерів. Той факт, що тільки гідратована форма оксиду алюмінію має властивості антипірену, дозволяє зробити припущення про механізм цього процесу. Вода складає 35% маси цього продукту, а дегідратація проходить у декілька стадій при 230–330°C і є ендотермічним процесом. Зрозуміло, що саме теплопоглинання та виділення значної кількості води і є головними факторами в дії цього антипірену.

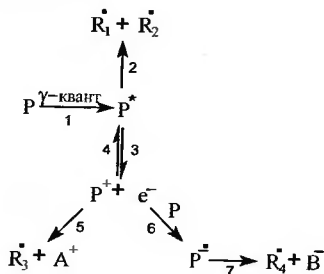
Не менше 160 років тому найбільш важливими антипіренами, що додавалися до текстильних виробів, були борна кислота і бура. Вважають, що головна роль цих сполук полягає в утворенні шлізного вогнестійкого покриття на поверхні волокна. Розклад борної кислоти відбувається за схемою:



Оксид бору розм'якшується вище 300°C і тече при 500°. Бура ( $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) при нагріванні розчиняється в кристалізаційній воді, а після того як вода випає, тверда маса, що залишилася, плавиться з утворенням прозорої рідини. На практиці завжди використовується суміш борної кислоти з бурою. Сьогодні дослідники прийшли до висновку що, захисна дія борвмісних антипіренів не є чисто механічним процесом і, безумовно, між гідроксильними групами целюлози та борною кислотою хоч і частково, але проходить реакція естерифікації подібно до того, як це відбувається з фосфорною кислотою.

### 5.5. Радіаційна стійкість полімерів

Як уже згадувалося вище (стор. 132), енергія фотонів видимого та ультрафіолетового випромінювання, що викликає фотодеструкцію, має один порядок величини з енергією хімічних зв'язків, тобто ~ 400 кДж, або 4-5 еВ. Енергія фотонів  $\gamma$ -випромінювання ( $\gamma$ -квантів) складає близько 1 МеВ, або  $10^6$  еВ, тобто в 200 000 разів більша. Для фотовипромінювання дуже селективна. Фотони світла поглинаються лише відповідними хромофорними групами, і тільки в цьому випадку можливі фотохімічні процеси. Випромінювання високої енергії значно менш селективні, і їх дія на речовину пов'язана з майже статистичною взаємодією відповідних фотонів з орбітальними електронами. Кожний фотон при цьому збуджує декілька електронів. Нижче наведено схему процесу деструкції молекули полімеру Р під дією  $\gamma$ -кванта. Якщо енергія збудження менша за енергію іонізації, то збуджена макромолекула дисоціює на радикали (2), в іншому випадку відбувається іонізація (3). Полімерні катіон-радикали реагують з електронами з регенерацією збудженої макромолекули (4) або розкладаються на радикал та катіон  $\text{A}^+$  (5). При взаємодії електронів з полімером утворюються аніон-радикали (6), що розкладаються на радикал та аніон  $\text{B}^-$  (7).



Наведена схема значно спрощує істинну картину радіолізу полімерів, але висвітлює саме ті реакції, що ведуть до деструкції.

При дії на полімер випромінювання високої енергії (крім  $\gamma$ -випромінювання, це можуть бути швидкі електрони, рентгенівське та нейтронне випромінювання – усі вони мають приблизно однакову енергію квантів) утворюються легкі продукти, іде розрив ланцюгів і виникають поперечні та подвійні зв'язки, тобто одночасно відбувається деструкція і структуривання. Однак згідно з експериментальними даними полімери можна розділити на дві групи за типом переважаючого процесу: полімери, що деструкуються та полімери, що структуриються. Критерієм для віднесення полімеру до однієї з груп може бути теплота полімеризації відповідного мономеру – чим вона менша, тим менша енергія зв'язків між атомами головного ланцюга і тим більше такий полімер схильний до деструкції (гранія 60 кДж/моль). Нижче наведено теплоти полімеризації для полімерів обох груп (кДж/моль).

| Полімери, що деструкуються  |      | Полімери, що структуриються |      |
|-----------------------------|------|-----------------------------|------|
| Полівінілденхлорид          | 60,0 | Політерфторетилен           | 115  |
| Поліметакрилонітрил         | 56,5 | Поліетиленоксид             | 100  |
| Поліметакриламід            | 56,0 | Полівінілхлорид             | 95,8 |
| Поліметилметакрилат         | 55,5 | Поліетилен                  | 95,0 |
| Полізобутилен               | 51,5 | Поліпропілен                | 85,8 |
| Полі- $\alpha$ -метилстирол | 29,5 | Поліакриламід               | 81,5 |
| Поліметилізопропіленкетон   | -    | Поліметилакрилат            | 78,3 |
|                             |      | Поліакрилонітрил            | 77,0 |
| Целюлоза                    | -    | Поліізопрен                 | 75,0 |
| Поліолефісульфони           | -    | Поліакролеїн                | 74,2 |
|                             |      | Полістирол                  | 69,9 |
|                             |      | Полівінілпіролдон           | -    |

Зміни в ММР лінійних полімерів при деструкції головного ланцюга описуються таким рівнянням:

$$w(p, y) = \left[ w(p, 0) + py \int_p^\infty \frac{(2 + yq - yp)}{q} w(q, y) dq \right] \exp(-py),$$

де  $w(p, 0)$  та  $w(p, y)$  – масові частки макромолекул зі ступенем полімеризації  $p$ , початкова і після деструкції;  $w(q, y)$  – масова частка макромолекул зі ступенем полімеризації  $q$ ;  $y$  – імовірність розриву головного полімерного ланцюга, що віднесена до однієї мономерної ланки (густина деструкції).

Завдяки цьому рівнянню можна визначити і зміну середньочислового ступеня полімеризації

$$1/\bar{P}_n(y) = 1/\bar{P}_n(0) + y.$$

Густина деструкції  $y$  пропорційна дозі опромінювання полімеру  $g$ :  $y = y_0 g$ .

Кількість енергії, що поглинає опромінений матеріал, вимірюють у радах – 1 рад відповідає поглинанню 100 ерг/г. Якщо за однією дозі опромінювання, що поглинув полімер, прийняти 1 мегарад (100 еВ), то величина  $y_0$  буде пов'язана з радіаційно-хімічним виходом  $G_{розр}$  процесу розриву головного ланцюга співвідношенням

$$G_{розр} = \frac{9,6 \cdot 10^5 y_0}{m}$$



При оцінці процесів радіаційного структурування (зшивання) входять з припущення, що ймовірність утворення поперечних зв'язків однакова для всіх ланок полімерного ланцюга, причому кількість таких зв'язків (вузлів) значно менша за кількість ланок. Зміна ММР при цьому може бути розрахована за рівнянням

$$\frac{1}{p} \frac{w(p, x)}{dx} = -2w(p, x) \int_0^{\infty} w(q, x) dq + \int_0^p w(q, x) w(p - q, x) dq,$$

де  $p$  – ступінь полімеризації;  $x = X/N$ ,  $X$  – загальна кількість вузлів,  $N$  – кількість ланок.

Для середньочислового ступеня полімеризації при одночасному проходженні деструкції та структурування це рівняння приймає вигляд, що не залежить від початкового ММР

$$1/\bar{P}_n(x, y) = 1/\bar{P}_n(0) + y - x.$$

Якщо деструкція не відбувається, то

$$1/\bar{P}_n(x, 0) = 1/\bar{P}_n(0) - x.$$

Радіаційно-хімічний вихід зшивання  $G_{\text{зш}}$  визначається як число поперечних зв'язків, що виникають при поглинанні полімером дози в 1 мегарад

$$G_{\text{зш}} = \frac{9,6 \cdot 10^5 x_n}{m}$$

Значення цих величин для промислових полімерів наведено в табл. 5.3.

Ефективний захист полімерів від УФ-випромінювання, як це було показано вище, можна досягнути внесенням добавок, що поглинають це випромінювання. Такий принцип стабілізації неспридатний для захисту полімерів від випромінювання високої енергії, бо кількість її поглинання пропорційно кількості електронів і в присутності невеликої кількості добавок головна частина енергії завжди буде поглинатися саме полімером. У зв'язку з цим захист можна проводити тільки з допомогою речовин (антирадів), які гальмують реакції деструкції, що виникають вже після опромінювання і збудження електронів. При цьому основну увагу слід приділяти переносу енергії збудження ще до того, як вона викличе хімічні процеси або утворенню вільних радикалів які вже при цьому утворилися.

Таблиця 5.3. Значення  $G$  для хімічних процесів, що виникають при опромінюванні полімерів

| Полімер                     | $G_{\text{зш}}$ | $G_{\text{дпа}}$ | $G$ (продукти)  |
|-----------------------------|-----------------|------------------|---|
| Полиетилен                  | 3,5             | –                | 4,0 (H <sub>2</sub> ); 2,4 (ненасич.)   |
| Поліпропілен                | 0,9             | 0,6              | 2,5 (H <sub>2</sub> ); 0,1 (CH <sub>4</sub> )   |
| Полістирол                  | 0,03            | 0,005            | 0,025 (H <sub>2</sub> )   |
| Полівінілацетат             | 0,26            | 0,03             | 0,64 (H <sub>2</sub> ); 0,35 (CH <sub>4</sub> );<br>0,21 (CO); 0,07 (CO <sub>2</sub> )    |
| Полівінілхлорид             | 2,15            | –                | 0,4 (H <sub>2</sub> ); 1,3 (HCl)  |
| Полідиметилсилоксан         | 2,7             | –                | 0,95 (H <sub>2</sub> ); 1,62 (CH <sub>4</sub> );<br>0,22 (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ) |
| Полиізобутилен              | –               | 5,6              | 1,4 (H <sub>2</sub> ); 0,65 (CH <sub>4</sub> )  |
| Поліметилметакрилат         | –               | 1,8              | 2,0 (за сумарним газовиділенням)  |
| Полі- $\alpha$ -метилстирол | –               | 0,25             | 0,25 ( $\alpha$ -метилстирол)   |
| Найлон                      | 0,7             | 2,4              | 0,035 (H <sub>2</sub> ); 0,035 (CH <sub>4</sub> )   |
| Полиетилентерефталат        | 2,3             | 0,07             | 0,25 (за сумарним газовиділенням)   |

Як і інші стабілізатори полімерів антиради можуть використовуватися як механічні домішки, так і як елементи структури полімерів, тобто бути хімічно зв'язаними з ними. З а даними табл. 5.3 одним з найбільш стійких до радіації полімерів є полістирол. Невеликі значення всіх видів показників  $G$  для цього полімера пов'язані з тим, що бічні фенільні ядра виконують функції "енерговідводу" – в них енергія збудження переходить у теплову. У табл. 5.4 показано як міняється показник  $G_{\text{роз}}$  для кополімерів ізобутилену зі стиролом в залежності від вмісту останнього.

Таблиця 5.4. Значення  $G$  для розриву ланцюга в кополімерах ізобутилену зі стиролом

| Вміст стиролу, мол.% | $G_{\text{роз}}$ | Вміст стиролу, мол.% | $G_{\text{роз}}$ |
|----------------------|------------------|----------------------|------------------|
| 0                    | 5,9              | 50                   | 1,8              |
| 20                   | 3,9              | 80                   | 1,0              |

З даних табл. 5.4 можна зробити висновок, що такий спосіб стабілізації не є достатньо ефективним, тим більше, що збільшення ланок стиролу в кополімері веде до перетворення каучуку в термопласт.

Різні ароматичні сполуки можуть бути застосовані як зовнішні добавки до полімерів. Їх дія теж заснована на переюсі енергії. Так, наприклад, наф-

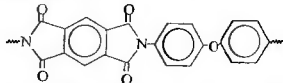
талін, антрацен, пірен, дифеніл, бензойна кислота та бензофенон проявляють захисні властивості при введенні їх у полімер метакрилат.

Інший тип антирадів діє за принципом уловлення вільних радикалів, до них відносяться просторово затруднені феноли та інші типи антиоксидантів (крім ароматичних амінів), розглянутих вище. Їх ефективність значно вища, ніж при окисненні та фотоокисненні полімерів, крім того, вони самі можуть розкладатися при опромінуванні.

Ефективнішими є речовини, що поєднують в собі як здатність взаємодіяти з радикалами, так і діяти як переносники енергії. Це, перш за все, ароматичні вторинні аміни, наприклад, 2,2'-динітіламін. Нерідко проблемою використання таких антирадів є їх незначна розчинність у полімерах.

Високі антирадні властивості має елементарна сірка, а також сірковмісні органічні сполуки, наприклад тіураки.

Найбільш стійкими до дії радіаційного опромінування є полімери з високою концентрацією ароматичних структур у головному ланцюзі. Так, уже згадуваний вище поліімід, що виробляється в США під назвою "аримід"



при опромінуванні дозою 10 000 Мрад зберігає 90% вихідної міцності.

Кількісною характеристикою ефективності дії антираду є коефіцієнт захисту  $P = 1 - r_0 / r_p$ , де  $r_0$  та  $r_p$  – дози опромінування, необхідні для однакової зміни будь-якої властивості полімеру у відсутності та присутності антираду відповідно.

Крім того, визначають фактор передачі енергії  $E' = E/C$ , де  $E'$  – частка енергії, що приймає на себе антирад, а  $C$  – його концентрація.

## ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК

|                               |
|-------------------------------|
| Алкідні смоли 90              |
| пентафталеві 92               |
| Алкоголіз 33                  |
| Амінопласти 59                |
| Антиоксиданти 147             |
| Антипірени 152                |
| Антиради 162                  |
| Арімід 112                    |
| Ароматичні поліаміди 80       |
| Ацидоліз 33                   |
| Бакеліт 51                    |
| Бісфенол А 66. 86             |
| Вуглецеве волокно 136         |
| Гетерополіконденсація 8       |
| Гетнакс 59                    |
| Гомополіконденсація 7         |
| Деньє 81                      |
| Деполімеризація полімерів 127 |
| Деструкція полімерів 118      |
| за бічними замісниками 135    |
| за законом випадку 120        |
| за законом кінцевих груп 122  |
| змшаного типу 124             |
| термічна 125                  |
| окиснювальна 141              |
| радіаційна 159                |
| фото деструкція 138           |

|                                  |
|----------------------------------|
| Еластик (волокно) 79             |
| Епоксидні смоли 65               |
| діанові 66                       |
| новолачні 69                     |
| твєрдні 72                       |
| фототвердіння 74                 |
| циклоаліфатичні 72               |
| Зв'язуючі 58                     |
| Ізоціанатилметакрилат 106        |
| Іонол 149                        |
| Калтон 112                       |
| Карозерса рівняння 11            |
| Кєвлар 81                        |
| Коефіцієнт розгалуження 39       |
| Кополіконденсація 34             |
| Лавсан 82                        |
| Лапролі 100                      |
| Лєксан 86                        |
| Меламіно-формальдегідні смоли 60 |
| Метилцелюлози гідроліз 121       |
| Найлон 77                        |
| Наповнювачі 58                   |
| Новолаки 57                      |
| Номекс 80                        |
| Оліголіколи 100                  |
| Олігоєстеракрилати 94            |
| Отверджувачі 58. 72              |

|  |
|--|
| Дифлон 86                                      |
| Переестерифікація 33                           |
| Гінополуретани 104                             |
| Поліаміди 76                                   |
| Поліамідування 76                              |
| Поліестери 82 ненасичені 92                    |
| Поліаміди 113                                  |
| Полістилентерефталат 82                        |
| Поліконденсаційні мономери 7                   |
| Поліконденсація в емульсії 45                  |
| кінетика 18                                    |
| міжфазова 46                                   |
| молекулярно-масовий розподіл 20                |
| нерівноважна 26                                |
| при нееквівольному співвідношенні мономерів 23 |
| реакції обмеження росту 29                     |
| рівноважна 26                                  |
| тривимірна 37                                  |
| у розплаві 42                                  |
| у розчині 44                                   |
| Полімераналогічні перетворення 113             |
| вплив сусідніх функціональних груп 115         |
| конфігураційний ефект 116                      |
| конформаційний ефект 117                       |
| надмолекулярний ефект 117                      |

|   |
|---|
| Полірекомбінація 11                             |
| Поліфурити 100                                  |
| Поролон 105                                     |
| Прес-порошки 58                                 |
| Реактопласти 58                                 |
| Резоли 52                                       |
| Рівновага лінійний полімер-циклічні продукти 30 |
| Старіння полімерів 118                          |
| Структурування полімерів 118                    |
| Текс 81   |
| Текстоліт 59                                    |
| Точка гелеутворення 38                          |
| Фаоліт 59                                       |
| Фенілон 80                                      |
| Феноло-формальдегідні смоли 50                  |
| Фенопласти 57                                   |
| Флорі принцип 11, 18                            |
| Фуранові смоли 61                               |
| Фурфуролациетоніві смоли 64                     |
| Фурфурольні смоли 62                            |
| Циклізація 30                                   |
| Шаруваті пластинки 59                           |

## ЗМІСТ

|   |    |
|---|----|
| УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ.....  | 3  |
| 1. ВСТУП.....   | 4  |
| 2. ПОЛІКОНДЕНСАЦІЙНИЙ ПРОЦЕС СИНТЕЗУ ПОЛІМЕРІВ.....                                       | 7  |
| 2.1. Поліконденсаційні мономери.....  | 7  |
| 2.2. Реакційна здатність мономерів та олігомерів.....                                     | 11 |
| 2.3. Поліконденсація з утворенням лінійних макромолекул.....                              | 13 |
| 2.4. Кінетика поліконденсації.....  | 18 |
| 2.5. Молекулярно-масовий розподіл у лінійній поліконденсації.....                         | 20 |
| 2.6. Поліконденсація при нееквівольному співвідношенні функціональних груп мономерів..... | 23 |
| 2.7. Рівноважна та нерівноважна поліконденсація.....                                      | 26 |
| 2.8. Реакції обмеження росту ланцюга при поліконденсації.....                             | 29 |
| 2.9. Кополіконденсація.....   | 34 |
| 2.10. Тривимірна поліконденсація.....   | 37 |
| 3. СПОСОБИ ПРОВЕДЕННЯ ПОЛІКОНДЕНСАЦІЇ.....  | 42 |
| 3.1. Поліконденсація в розплаві (блочи).....  | 42 |
| 3.2. Поліконденсація в розчині.....   | 44 |
| 3.3. Поліконденсація в емульсії.....  | 45 |
| 3.4. Міжфазова поліконденсація.....   | 46 |
| 4. ВИРОБНИЦТВО ПОЛІМЕРІВ МЕТОДОМ ПОЛІКОНДЕНСАЦІЇ.....                                     | 50 |
| 4.1. Феноло-формальдегідні смоли.....   | 50 |
| 4.2. Фенопласти.....  | 57 |
| 4.3. Амінопласти.....   | 59 |
| 4.4. Фуранові смоли.....  | 61 |

|   |            |
|---|------------|
| 4.5. Епоксидні смоли.....                                   | 65         |
| 4.6. Поліаміди.....   | 76         |
| 4.6.1. Найлон-6,6.....                                      | 77         |
| 4.6.2. Ароматичні поліаміди.....                            | 80         |
| 4.7. Поліестери.....  | 82         |
| 4.7.1. Поліетилентерефталат (лавсан).....                   | 82         |
| 4.7.2. Полікарбонати.....                                   | 85         |
| 4.7.3. Алкідні смоли.....                                   | 90         |
| 4.7.4. Ненасичені поліестери (олігоестери).....             | 92         |
| 4.7.5. Олігоестеракрилати.....                              | 94         |
| 4.8. Поліуретани.....                                       | 96         |
| 4.9. Полііміді.....   | 108        |
| <b>5. ХІМІЧНІ РЕАКЦІЇ ПОЛІМЕРІВ.....</b>                    | <b>113</b> |
| 5.1. Полімераналогічні перетворення.....                    | 113        |
| 5.2. Реакції деструкції та структурування макромолекул..... | 118        |
| 5.3. Стабілізатори полімерів.....                           | 146        |
| 5.3.1. Механізм дії антиоксидантів.....                     | 147        |
| 5.4. Вогнестійкість полімерів.....                          | 152        |
| 5.5. Радіаційна стійкість полімерів.....                    | 159        |
| <b>ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК.....</b>                             | <b>165</b> |

Навчальне видання

ГЕТЬМАНЧУК Юрій Петрович

**ПОЛІМЕРНА ХІМІЯ  
(Ч. III. Поліконденсація)**

Підручник

Редактор Л.Л. Воронцова  
Технічний редактор А.В. Правдивець  
Молодший редактор Р.А. Титов

Оригінал макет виготовлено Видавничо-поліграфічним центром "Київський університет"  
Виконавець Д.С. Аманьєвський



Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет"  
01033, Київ, бульв. Т. Шевченка, 14, кім. 43, тел. (38044) 221 3222; (38044) 224 9972  
факс (38044) 234 2290

Підписано до друку 26.12.2001. Формат 60x84/16. Вид. № 632.  
Друк офсетний. Наклад 100. Умови друку арк. 10,5.  
Зам. № 21-256