

А. И. Смирнова

**ВВЕДЕНИЕ В ТЕХНОЛОГИИ
ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРОВ**

Учебное пособие

**Санкт-Петербург
2023**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
**«Санкт-Петербургский государственный университет
промышленных технологий и дизайна»
Высшая школа технологии и энергетики**

А. И. Смирнова

ВВЕДЕНИЕ В ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРОВ

Учебное пособие

Утверждено Редакционно-издательским советом ВШТЭ СПбГУПТД

Санкт-Петербург
2023

УДК 678:661(075)

ББК 24.7я7

С 506

Рецензенты:

доктор химических наук, доцент, главный научный сотрудник

Института высокомолекулярных соединений РАН

А. В. Теньковцев;

доктор химических наук, доцент Высшей школы технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна

А. Б. Дягилева

Смирнова, А. И.

С 506 Введение в технологии переработки полимеров: учеб. пособие /

А. И. Смирнова. — СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2023. — 82 с.

ISBN 978-5-91646-338-5

Учебное пособие соответствует программе и учебному плану дисциплины «Введение в технологии переработки полимеров» для студентов вузов, обучающихся по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология». В учебном пособии приводятся сведения об истории открытия основных полимерных материалов, о роли полимерных материалов в современном мире, об их свойствах и областях применения, научных основах синтеза полимеров. Большое место отводится типовым промышленным методам полимеризации и поликонденсации, а также способам переработки полимеров современными методами.

Учебное пособие предназначено для подготовки бакалавров очной и заочной форм обучения.

УДК 678:661(075)

ББК 24.7я7

ISBN 978-5-91646-338-5

© ВШТЭ СПбГУПТД, 2023

© Смирнова А. И., 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ	6
1.1. История открытия натурального каучука	6
1.2. Первые синтетические полимеры	9
1.3. История открытия фенолформальдегидной смолы	12
1.4. История открытия тефлона	14
1.5. История полиэтилена: неожиданное рождение пластикового пакета	17
1.6. История открытия поливинилхлорида	19
1.7. История обнаружения нефти	23
1.8. Развитие полистирола: от открытия до производства	27
ГЛАВА 2. ОСНОВЫ СТРОЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ	31
2.1. Структура и классификация полимеров	31
2.2. Свойства и основные характеристики полимеров	40
ГЛАВА 3. ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ	43
3.1. Компаундирование	43
3.2. Технология переработки	44
3.3. Каландрование	44
3.4. Литье	45
3.5. Прямое прессование	49
3.6. Формование	51
3.7. Экструзия	52
3.8. Вспенивание	54
3.9. Армирование	56
3.10. Прядение волокон	61
ГЛАВА 4. ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ	66
4.1. Полимеры в сельском хозяйстве	66
4.2. Овцы в синтетических шубах	67
4.3. Синтетическая травка	67
4.4. Полимеры в машиностроении	67
4.5. Ракета из пластмассы	71
ГЛАВА 5. ОСОБЕННОСТИ И ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА БИОПЛАСТИКОВ	72
ВОПРОСЫ ДЛЯ ИТОГОВОГО КОНТРОЛЯ	80
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	82

ВВЕДЕНИЕ

Каждая эпоха развития человечества имеет своё название, связанное с названием основного материала, из которого изготавливались орудия производства: Каменный век, Бронзовый век, Железный век. Время, в котором мы живем, часто называют Веком полимеров, так как с каждым годом полимерные материалы всё увереннее проникают в разные отрасли техники и в повседневный быт людей.

С незапамятных времен человек использует природные полимеры. Кожа, шерсть, мех, хлопок, натуральный шелк, каучук и другие материалы применяются для изготовления одежды, обуви, строительных и других важных для жизни изделий. А природные полимеры, такие как полисахариды, белки и нуклеиновые кислоты, составляют главную часть сухой массы растений и живых организмов, в том числе и самого человека. Иначе говоря, полимеры вокруг и внутри нас.

С ростом потребности в полимерах растет и производство их синтетических аналогов (полиолефины, полиамиды, полиэфиры и др.), которое по объему и тоннажу уже превышает суммарное производство черных и цветных металлов. Уникальные свойства полимеров реализованы в самых разнообразных материалах, таких как пластмассы, волокна и пленки, синтетический каучук и резина, лаки и краски – всего не перечислить.

В 2020 г. исполнилось 100 лет науке о полимерах. Первые полимеры были синтезированы еще в 30-х гг. XIX века. В 1833 г. шведский химик барон Йёнс Якоб Берцелиус получил полиоксипропилен и первым ввел в обиход термин «полимер». В 1839 г. немецкий аптекарь Эдуард Симон выполнил полимеризацию стирола, и в том же году американский изобретатель Чарльз Гудьир открыл процесс вулканизации природного каучука, который запатентовал в 1844 г. Однако настоящий прогресс в полимерной химии начался в XX веке. Основоположником науки о полимерах следует считать профессора Фрайбургского университета Германа Штаудингера. В 1920 г. именно он первым ввёл понятие «макромолекула» и предложил цепную теорию строения макромолекул для уже известных тогда полистирола, полиоксиметилена и полиформальдегида. Именно с этого момента началась история современной науки о полимерах – макромолекулярной химии.

Кафедра физической и коллоидной химии ВШТЭ СПбГУПТД также исследует природные полимеры: полисахариды, целлюлозу, лигнин. За долгие годы работы получены интересные научные результаты, позволившие разработать новые биологически активные продукты, лекарственные препараты на основе природных полимеров, сорбенты для очистки сточных вод.

К сожалению, бытовые изделия из полимерных материалов слишком дешевы, чтобы сохранять их, передавая от поколения к поколению. Согласитесь, трудно представить себе такую картину: некто, выпив вино из серебряного кубка, тут же швыряет его в ближайшие кусты или выбрасывает из окна автомобиля бронзовую чашу из-под напитка. Вот поэтому любая

бронзовая или серебряная вещь, найденная археологами, становится объектом искусства и помещается в музей. То же можно сказать и о древних предметах из железа. А что сказать о бытовом пластике? Полимеры – это замечательное изобретение, но люди превратили изделия из них в надоедливые горы мусора, загрязняющие землю, моря и даже океаны. Думая о прогрессе науки и о новых материалах, не следует забывать об обыденных результатах этого прогресса, которые останутся после нас. А теперь перенесемся в те далекие времена, когда о полимерах никто еще не знал, и узнаем, как же все начиналось.

ГЛАВА 1. ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

1.1. ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА

Каучук существует столько лет, сколько и сама природа. Найденные окаменелые остатки каучуконосных деревьев, которые были найдены, имеют возраст около трёх миллионов лет. Каучуковые шары из сырой резины найдены среди руин цивилизаций инков и майя в Центральной и Южной Америке, возраст этих шаров не менее 900 лет.

Родина каучука – Центральная и Южная Америка. По берегам реки Амазонки, во влажных жарких тропиках растёт необычное дерево, которое называется *бразильская гевея* (*Hevea brasiliensis*). Если на коре дерева сделать надрез, то из ранки вытекает сок молочно-белого цвета, называемый *латексом*. На воздухе сок постепенно темнеет и затвердевает, превращаясь в резиноподобную смолу. Латекс содержит примерно 30 % натурального полимера, крохотные частички которого находятся во взвешенном состоянии в воде, образуя эмульсию. Аналогичную эмульсию представляет собой молоко – в нем мельчайшие капельки жира взвешены в водном растворе. Сок дерева гевеи туземцы называли *каучук* (это название берет свое начало от двух индейских слов: *сао* – дерево и *Чи* – течь, плакать), что можно перевести как «слезы дерева». Уже в XV в. индейцы придумали, как можно использовать каучук в хозяйстве. Они пропитывали млечным соком лодки, корзины, одежду, чтобы те не пропускали воду. Из каучука стали изготавливать факелы, которые долго и равномерно сгорали, распространяя приятный запах. Если каучуком обмазать глиняную бутылку, а затем, после затвердевания полимера, разбить и вынуть через горловое отверстие глиняные черепки, то получится легкая и небьющаяся емкость для различных жидкостей. Аналогичным способом туземцы научились изготавливать даже каучуковую обувь.

Первое знакомство европейцев с натуральным каучуком произошло почти пять веков назад. В 1493 году корабль Христофора Колумба во время второго путешествия в Америку пристал к острову, названному именем Эспаньола (Гаити).

Высадившись на берег, испанцы были удивлены весёлой игрой индейцев, похожей на наш баскетбол. Они в такт песне подбрасывали чёрные шары, которые, упав на землю, делали, словно живые, высокие и забавные прыжки. Взяв эти шары в руки, испанцы нашли, что они довольно тяжелые, липкие и пахнут дымом.

В первой половине XVIII в. образцы каучука попали в Европу. Такой эластичный материал в то время могла создавать только природа. В 1738 французский исследователь Ш. Кондамин представил в Парижской академии наук образцы каучука, изделия из него и описание способов добычи в странах Южной Америки. С тех пор начались поиски возможных способов применения этого вещества. Открывались все новые свойства необычного вещества. Из него можно было изготавливать шары, подпрыгивающие при ударе (аналоги

современных мячей). Оказалось, что каучук хорошо стирает рисунок или текст, выполненный карандашом.

В 1823 г. английский химик, член Лондонского королевского общества Чарльз Макинтош запатентовал свое изобретение. Он придумал непромокаемую ткань, состоящую из двух слоев материи, соединенных раствором каучука в специальном растворителе. Изобретатель наладил производство из новой ткани плащей, которые получили название «макинтош». Примерно в то же время было налажено производство из каучука галош, а в Петербурге в 1832 г. построена первая фабрика по производству обуви с каучуковым покрытием.

Огромную, хоть и недолгую популярность в Европе и Северной Америке резиновые изделия получили после того, как англичанин Чаффи изобрел прорезиненную ткань. Он растворял сырую резину в скипидаре, добавлял сажу и с помощью специально сконструированной машины наносил тонкий слой смеси на ткань. Из такого материала делали не только одежду, обувь и головные уборы, но и крыши домов и фургонов.

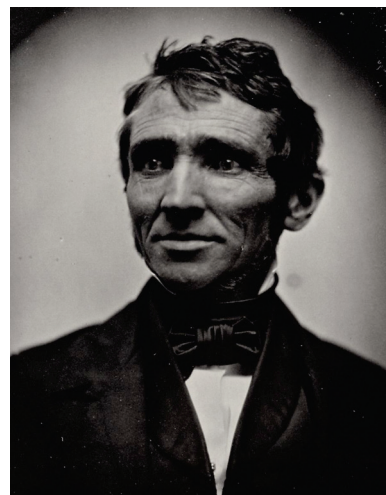
Однако у изделий из прорезиненной ткани был большой недостаток – эластичность каучука проявляется лишь в небольшом интервале температур, поэтому в холодную погоду резиновые изделия твердели и могли растрескаться, а летом размягчались, превращаясь в липкую, издающую зловоние массу. Одежду и обувь на лето приходилось прятать в прохладный погреб, с прорезиненными крышами было хуже – приходилось терпеть неприятные запахи.

Энтузиазм по поводу нового материала быстро иссяк. А когда однажды в Северной Америке выдалось жаркое лето, наступил кризис резиновой промышленности — вся ее продукция превратилась в мерзко пахнущий кисель. Фирмы по производству резины разорились.

«Первый шаг» сделал немецкий химик Фридрих Людвигсдорф. Он обнаружил, что каучук, обработанный раствором серы в скипидаре, становится более устойчивым. Это открытие было сделано в 1832 г. Почти в то же время американец Натаниель Хейворд установил, что свойства каучука улучшаются, если в него добавить серу; такой материал, например, не делается липким на солнце. Этим заинтересовался Чарльз Гудьир, торговавший различными товарами, в том числе и пластинками каучука. Чтобы пластинки не слипались, он пересыпал их серой. Гудьир пытался выяснить, как влияют добавки серы на свойства каучука. Оказалось, что тот действительно терял липкость, но только в поверхностном слое, внутри же масса оставалась прежней. Счастливый случай помог этому предприимчивому человеку. Однажды Гудьир уронил пластинку каучука на печь. Обжигая руки, схватил пластинку и стал ее мять, чтобы убедиться, не испортилась ли она. Каково же было его удивление, когда он обнаружил, что пластинка не только не липла, но стала упругой и эластичной. Дальнейшие опыты помогли Гудьиру окончательно решить проблему. Так, в 1839 г. была открыта *вулканизация каучука* – процесс, который

и в настоящее время широко применяется в промышленности. Независимо от Гудьира, англичанин Томас Гэнкок в 1843 г. открыл аналогичный способ, который именно он и назвал *вулканизацией* (по имени *Вулкана* – древнеримского бога подземного огня), а новый продукт – *резиной* (от лат. *resina* – смола)».

Чарльз Нельсон Гудьир (другие варианты написания — Гудйир, Гудиер, англ. *Charles Nelson Goodyear*, 29 декабря 1800 — 1 июля 1860) — американский изобретатель, который первый провёл вулканизацию каучука, процесс, открытый им в 1839 году и запатентованный 3 (15) июня 1844 года. Хотя это открытие по праву принадлежит Гудьiru, существуют современные доказательства того, что месоамериканцы использовали стабилизированный каучук для производства мячей и других объектов ещё в 1600 году до н. э



В 1843 году Хэнкок независимо от Гудьира также нашёл способ вулканизировать каучук погружением его в расплавленную серу, а несколько позднее Паркс открыл возможность получения резины обработкой каучука раствором полухлористой серы (холодная вулканизация).

Англичанин Роберт Вильям Томсон, который в 1846 году изобрёл «патентованные воздушные колеса» и ирландский ветеринар Джон Бойд Денлоб, натянувший каучуковую трубку на колесо велосипеда своего маленького сына, не подозревали, что этим положили начало применению каучука в шинной промышленности.

С открытием процесса вулканизации потребность в каучуке резко возросла. Экономика ведущих европейских стран не могла смириться с монополией латиноамериканских государств на поставку природного сырья. Внимание капиталистов всех стран обратилось на добычу каучука.

Природных ресурсов натурального каучука недостаточно для того, чтобы полностью удовлетворить быстрорастущую потребность в нём. В настоящее время во всё возрастающих масштабах производится синтетический каучук.

Натуральные и синтетические каучуки используются преимущественно в виде резины, так как она обладает значительно более высокой прочностью, эластичностью и рядом других ценных свойств.

В России первое крупное предприятие резиновой промышленности было основано в Петербурге в 1860 г., впоследствии названное «Треугольником» (с 1922 года – «Красный треугольник»). За ним были основаны и другие русские заводы резиновых изделий: «Каучук» и «Богатырь» в Москве, «Проводник» в Риге и другие.

Быстро стали множиться по всему миру заводы и фабрики бытовых резиновых изделий, сильно возрос спрос на каучук в связи с развитием транспорта, особенно в автомобильной промышленности.

Во многих странах в начале XX в. исследовались местные виды растений. В Советском Союзе систематический поиск растений-каучуконосов предпринимался в 1930-х, общий список таких растений составил 903 вида. Наиболее эффективные каучуконосы, в частности, Тянь-Шанский одуванчик кок-сагыз, выращивали на полях России, Украины, Казахстана; работали заводы по выделению каучука, который по качеству считался не уступающим каучуку из гевеи. В конце 1950-х с увеличением производства синтетического каучука возделывание одуванчика-каучуконоса было прекращено.

С появлением технологии производства синтетических каучуков, резиновая промышленность перестала быть всецело зависимой от природного каучука, однако синтетический каучук не вытеснил природный, объем производства которого по-прежнему возрастает, а доля натурального каучука в общем объеме производства каучука составляет 30 %. Ведущие мировые производители натурального каучука – страны Юго-Восточной Азии (Таиланд, Индонезия, Малайзия, Вьетнам, Китай).

1.2. ПЕРВЫЕ СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

Первые упоминания о синтетических полимерах относятся к 1838 г. (поливинилиденхлорид) и 1839 г. (полистирол). Ряд полимеров, возможно, был получен еще в первой половине XIX в. Но в те времена химики пытались подавить полимеризацию и поликонденсацию, которые вели к «осмолению» продуктов основной химической реакции, т. е. к образованию полимеров (полимеры и сейчас часто называют «смолами»).

Термин «полимерия» был введен в науку Йёнсон Якобом Берцелиусом в 1833 г. для обозначения особого вида изомерии. Берцелиус называл полимерами любые соединения с одинаковым химическим составом, но разными молекулярными массами. С его точки зрения, например, уксусная кислота $C_2H_4O_2$ – полимер формальдегида CH_2O , хотя такой «полимер» не может быть получен непосредственно (полимеризацией) из формальдегида.

«Истинные» синтетические полимеры к тому времени еще не были известны. В 1835 г. Анри Реньо присоединением хлороводорода к ацетилену получил винилхлорид. Но лишь много лет спустя это вещество стали использовать для получения поливинилхлорида, ставшего заменителем дерева, металлов, стекла и т. п.

В 1839 г. Эдуард Симон доказал, что из некоторых растительных смол (в частности, из стиракса, отсюда и название «стирол») можно получить летучее масло, представляющее собой углеводород стирол. Он предположил, что это изомер бензола. Ш. Жерар и А. Каур также получили стирол разложением коричной кислоты и определили его состав.

В 1838 г. Ю. Либих и Г. Фелинг отметили способность ацетальдегида давать «полимеризаты».

А. М. Бутлеров изучал связь между строением и относительной устойчивостью молекул, проявляющейся в реакциях полимеризации. После создания Бутлеровым теории химического строения возникла химия полимеров. Наука о полимерах получила свое развитие главным образом благодаря интенсивным поискам способов синтеза каучука.

В работах А. М. Бутлерова 1861 г., изучавшего полимеризацию бромистого винила $\text{CH}_2=\text{CHBr}$ и некоторых других виниловых мономеров, термины «полимер» и «полимеризация» получили современный смысл. До этого некоторые ученые лишь отмечали, что в ходе тех или иных реакций низкомолекулярных веществ образуются какие-то смолистые остатки или нерастворимые порошки, но не исследовали их.

В 1922 г. немецкий химик Герман Штаудингер выдвинул определение макромолекулы как длинной конструкции из атомов, связанных ковалентными связями. Он же первым установил взаимосвязь между молекулярной массой полимера и вязкостью его раствора.

Впоследствии американский химик Герман Марк исследовал форму и размер макромолекул в растворе.

В 1920-1930-е гг. было обнаружено глубокое сходство механизма полимеризации с цепными реакциями, которые изучал Н. Н. Семенов.

В 30-х гг. было доказано существование свободнорадикального (Г. Штаудингер и др.) и ионного (Ф. Уитмор и др.) механизмов полимеризации.

В середине 1930-х гг. С. С. Медведев сформулировал понятие «инициирование» полимеризации как результат распада перекисных соединений с образованием радикалов.

Большую роль в развитии представлений о поликонденсации сыграли работы У. Карозерса, который ввел в химию высокомолекулярных соединений понятия функциональности мономера, линейной и трехмерной поликонденсации. Он же в 1931 г. синтезировал совместно с Дж. А. Ньюландом хлоропреновый каучук (неопрен) и в 1937 г. разработал метод получения полиамида для формования волокна типа нейлон.

В 1930-е гг. развивалось и учение о структуре полимеров. Представления о релаксационной природе деформации полимерных тел развивал А. П. Александров.

В конце 30-х гг. В. А. Каргин установил факт термодинамической обратимости растворов полимеров и сформулировал систему представлений о трех физических состояниях аморфных высокомолекулярных соединений.

В 1940-е гг. американский физико-химик Флори внес значительный вклад в теорию растворов полимеров и статистическую механику макромолекул. Флори создал методы определения строения и свойств макромолекул из измерений вязкости, седиментации и диффузии.

Огромным событием в химии полимеров стало открытие Карлом Циглером в 1950-е гг. металлокомплексных катализаторов, что привело к появлению полимеров на основе полиолефинов: полиэтилена и полипропилена, которые стали получать при атмосферном давлении. Затем были внедрены в массовое производство полиуретаны (в частности, поролон), а также полисилоксаны.

В 1960-1970-е гг. получены уникальные полимеры – ароматические полиамиды, полиимиды, полиэфиркетоны, содержащие в своей структуре ароматические циклы и характеризующиеся огромной прочностью и термостойкостью.

В 1960-е гг. В. А. Каргин и В. А. Кабанов положили начало новому виду полимерообразования – комплексно-радикальной полимеризации. Так были получены полимеры неактивных мономеров: пиридина, хинолина и др.

Американский изобретатель Джон Уэсли Хайятт (1837–1920), пытаясь завоевать приз, установленный за создание заменителя слоновой кости для бильярдных шаров, прежде всего, обратил внимание именно на частично нитрованную целлюлозу. Он растворил ее в смеси спирта и эфира, добавил камфору, чтобы новое вещество легче было обрабатывать.

К 1869 г. Хайятт получил то, что он назвал целлулоидом, и завоевал приз. Целлулоид был первой синтетической пластмассой — материалом, который можно отливать в формы.

В дальнейшем выяснилось, что частично нитрованную целлюлозу можно не только формовать в шары, но и вытягивать в волокна и пленки. Французский химик Луи Мари Гиляр Берниго, граф Шардонне, получил такие волокна, продавливая раствор нитроцеллюлозы через тончайшие отверстия. Растворитель при этом почти сразу же испарялся. Из полученных волокон можно было ткать материал, который своим блеском напоминал шелк. В 1884 г. Шардонне запатентовал полученный им искусственный шелк. Шардонне назвал эту ткань рейон — излучающая свет, так как ткань блестела, и казалось, что она излучает свет.

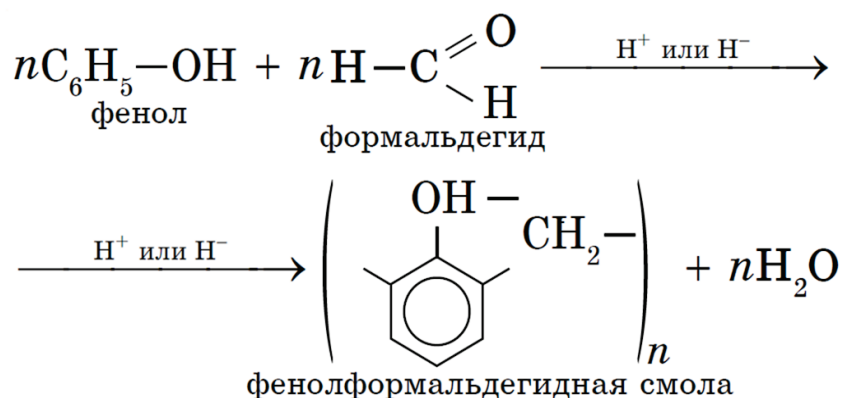
Появлением пластмассовых пленок мы обязаны американскому изобретателю Джорджу Истмену. Он увлекался фотографией. Пытаясь упростить процесс проявления, он начал смешивать эмульсию соединений серебра с желатином, чтобы сделать эту эмульсию сухой. Полученную таким образом смесь можно было хранить. В 1884 г. Истмен заменил стеклянные пластинки на целлулоидные. Целлулоид невзрывоопасен, но он легко воспламеняется, что может быть причиной пожара, поэтому Истмен начал поиски менее горючих материалов. Когда в целлюлозу вместо нитрогрупп ввели ацетильные группы, полученный продукт остался столь же пластичным,

как и нитроцеллюлоза, но он уже не был легко воспламеняющимся. С 1924 г. ацетилцеллюлозные пленки начали использовать в производстве кинофильмов, так как развивающаяся кинопромышленность особенно остро нуждалась в заменителе целлулоида.

1.3. ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ

Первый в мире процесс промышленного производства полностью синтетического полимера был закреплен за Лео Бакеландом. В 1907 г. он запатентовал бакелитовую смолу – продукт конденсации фенола и формальдегида, превращающийся при нагревании в трехмерный полимер. В течение десятилетий бакелит использовался в качестве материала для корпусов электротехнических приборов, сейчас используется как связующее и адгезив.

Когда немецкий химик Адольф фон Байер в 1872 г. смешал формальдегид и «карболовую кислоту» (раствор фенола), он получил смолообразную, вязкую массу. При нагревании она превращалась в твердое, нерастворимое вещество, которое далее уже не плавилось. В то время Байер еще не мог предвидеть, какое огромное значение приобретёт впоследствии полученный им продукт.

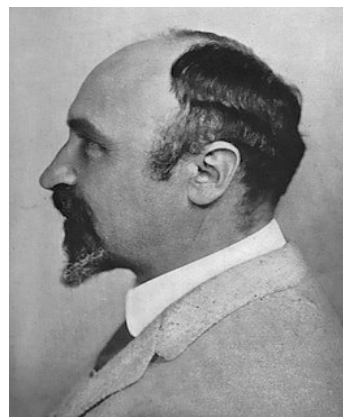


Адольф Байер (Baeyer) (1835-1917) — немецкий химик-органик, основатель крупной научной школы, иностранный член-корреспондент Петербургской АН (1892). Основополагающие труды по синтезу красителей и алициклических соединений, стереохимии. В 1883 завершил работу по синтезу и установлению строения индиго. Ввел (1888) понятие о цис-транс-изомерии. Нобелевская премия (1905).



Чуть позже американский химик Л. Бакеланд, проведя реакцию конденсации формальдегида и фенола, получил полимер, для которого не мог найти растворителя. Это навело его на мысль, что такой практически нерастворимый и, как выяснилось, не проводящий электричество полимер может оказаться очень ценным. В 1909 г. Бакеланд сообщил о полученном им материале, который он назвал бакелитом. Эта фенолформальдегидная смола была первым синтетическим реактопластом – пластиком, не размягчавшимся при высокой температуре. По целому ряду свойств бакелит остается непревзойденным материалом. Работа Бакеланда стимулировала исследования в области органического синтеза и создание новых пластмасс.

Лео Хендрик Бакеланд (англ. *Leo Hendrik Baekeland*; 14 ноября 1863, Гент, Бельгия — 23 февраля 1944, Бикон, штат Нью-Йорк, США) — американский химик и изобретатель бельгийского происхождения, изобрёл фотобумагу (1893) и бакелит (1909) — первую недорогую и негорючую пластмассу универсального применения.



Спустя годы Бакеланд сказал об своих работах следующее: «Они должны были иметь успех, но не имели». Он не сказал только то, что ему самому удалось добиться успешного результата лишь по истечении пяти лет очень интенсивной работы и только после многочисленных неудач и разочарований. Но в результате длительного и систематичного исследования, проводя которое, он пытался понять все нюансы реакции между формальдегидом и фенолами, Бакеланд выяснил, что он может разделить эту реакцию по стадиям. Он выяснил, что важным фактором является контроль давления при проведении реакции, и что при наличии аммиака или другого основания он может растянуть реакцию на более длительный период, и потому может остановить её на любой стадии, используя охлаждение. Он выяснил, что может таким образом контролировать реакцию по стадиям и использовать подходящие условия для получения нового материала – бакелита (рис. 1).

Как и ко многим другим новинкам, к бакелиту вначале относились скептически, и ему было трудно конкурировать на рынке с давно известными материалами.

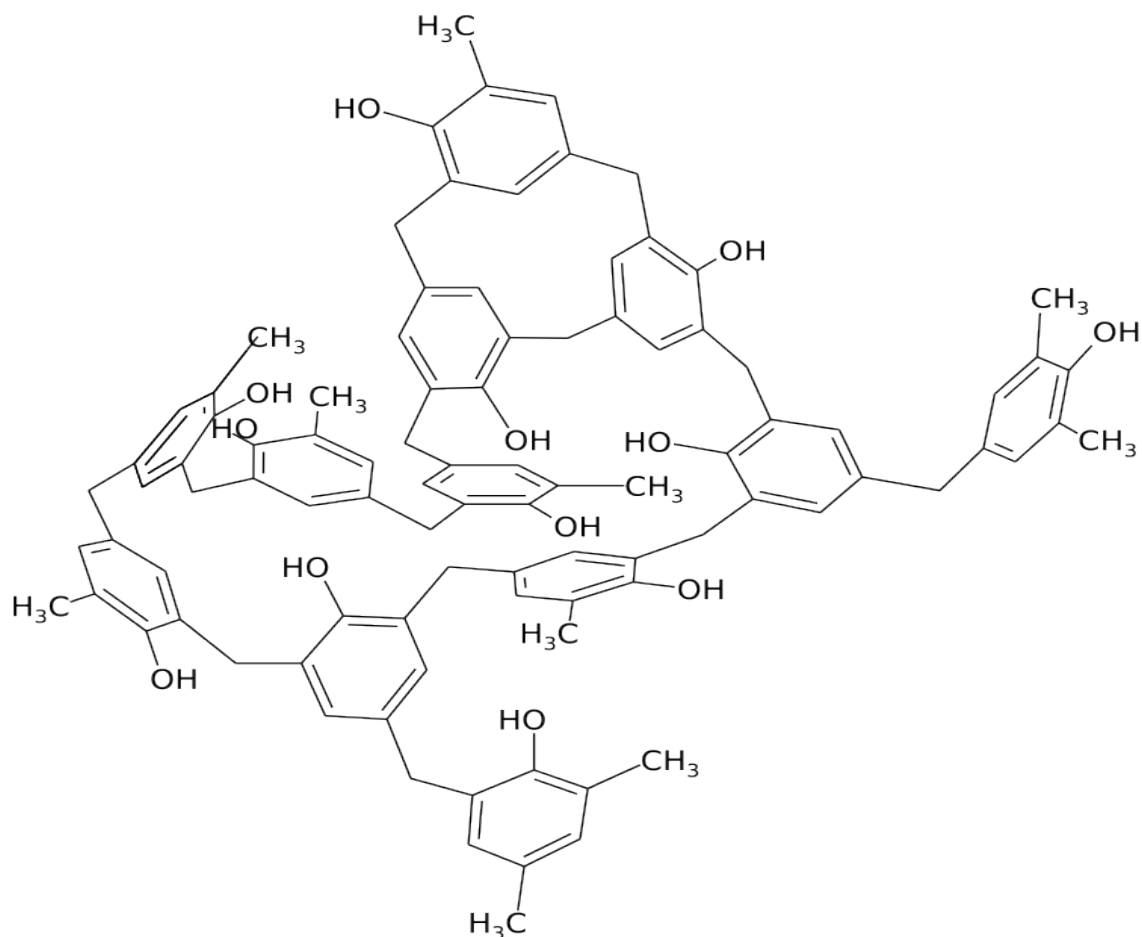


Рис. 1. Структурная формула бакелита

Положение быстро изменилось, когда обнаружили его ценные свойства: бакелит оказался отличным электроизоляционным материалом, обладающим в то же время высокой прочностью. Сегодня у себя дома мы уже едва ли увидим штепсельные розетки, вилки и электрические выключатели из фарфора. Их вытеснили изделия из реактопластов. Бакелит и родственные ему пластмассы заняли также почетное место в машиностроении, автомобилестроении и других отраслях промышленности.

1.4. ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ ТЕФЛОНА

Человеком, который случайно изобрел тефлон, был доктор Рой Планкетт. Получив степень бакалавра, магистра и докторскую степень в области органической химии, Планкетт устроился на работу в фирму DuPont в городе Джексон (Нью-Джерси). Там ему было поручено работать над синтезом различных новых форм хладагента, чтобы найти нетоксичную альтернативу хладагентам, таким как диоксид серы и аммиак.

В 1938 г. 27-летний доктор Планкетт и его помощник Джек Ребок экспериментировали с одним из таких потенциальных альтернативных хладагентов, тетрафторэтиленом (TFE) – химическим соединением фтора и

углерода, который представляет собой бесцветное газообразное вещество. В результате проводимых экспериментов Планкетт синтезировал около 45 килограммов тетрафторэтилена, а полученный газ хранился в небольших баллонах.

Утром 6 апреля 1938 г., после открытия клапана одного из баллонов с тетрафторэтиленом, который находился под давлением и ранее был заморожен, газ не выходил, хотя, судя по весу баллона, его содержимое все еще находилось внутри. Заинтересовавшись произошедшим, Планкетт и Ребок решили разрезать баллон и проверить, что случилось с газом. Как только им удалось открыть его, они обнаружили, что тетрафторэтилен, ранее находившийся в баллоне, полимеризовался в воскообразную белую субстанцию, политетрафторэтилен.

Планкетт сразу же приступил к тестированию нового вещества, чтобы узнать, есть ли у него какие-либо уникальные или полезные свойства. В результате экспериментов Планкетт выявил четыре из наиболее важных свойств этого вещества:

- оно было чрезвычайно скользким (одним из самых скользких веществ, известных человеку);
- не подвергается коррозии;
- политетрафторэтилен химически стабилен;
- температура плавления политетрафторэтилена чрезвычайно высокая.

Эти свойства были сочтены достаточно интересными для того чтобы исследование нового вещества было передано в Центральный исследовательский отдел DuPont для дальнейшего изучения химиками, имевшими опыт в сфере исследований и разработок в области полимеров, а сам Планкетт был назначен главным химиком по производству тетраэтилового эфира (бензиновой добавки, использовавшейся для повышения октанового числа бензина) на фабриках DuPont в период с 1939 по 1952 гг. После этого, до выхода на пенсию в 1975 г., он руководил производством фреона.

Спустя три года после открытия нового вещества процесс его получения был запатентован, а название «тефлон» зарегистрировано в качестве товарного знака. Еще через четыре года открылось коммерческое производство, и начались первые продажи тефлона. Изначально из-за высокой стоимости производства он использовался только в различных промышленных и военных целях.

К 1960-м гг. различные формы тефлона начали использовать в различных областях промышленности, таких как производство тканей, которые практически невозможно загрязнить, и для изоляции электрических проводов.

В 1960-х гг. Международной организацией по борьбе с раком было проведено исследование о вреде политетрафторэтилена при попадании в организм. Исследование провели на крысах, которые ежедневно вместе с едой получали до 25% политетрафторэтилена от общей массы пищи, в результате было установлено, что такое количество попадаемого в организм тефлона не

оказывает никакого воздействия. После этого тефлон начали использовать в его наиболее широко известном применении – в качестве антипригарного покрытия для посуды.

А все началось в 1954 г., когда инженер Марк Грегуар из Франции открыл способ, как наносить политетрафторэтилен на алюминиевые поверхности. Этот материал многим известен как ПТФЭ, но его предпочитают называть его тефлоном.

Марк Грегуар был изобретателем антипригарных кастрюль с покрытием из ПТФЭ (тефлона). Во время изобретения он был инженером ONERA. В одной из версий этой истории он разработал метод нанесения тефлона на алюминиевую форму, чтобы помочь удалить стекловолоконные удочки из формы. Когда его жена Колетт М. Грегуар узнала об этом, она предложила ему создать кастрюлю с антипригарным покрытием.



В настоящее время про тефлон и его необычные свойства известно каждому. Однако сразу после появления этого материала о его достоинствах никто не знал. Его применяли только специалисты. А о применении тефлона в бытовой технике и мечтать не приходилось. И потому тефлон, например, нашел применение в аэрокосмических исследованиях.

Марк Грегуар оказался заядлым рыбаком, и потому он все время был озабочен тем, как улучшить качество работы своего спиннинга. Вот так однажды после использования тефлона выдвижная система спиннинга стала работать как часы. Он был в таком восторге, что поделился своей радостью с женой. И что же? Колетт Грегуар предложила применить вещество, к которому ничего не пристает, и в других целях. Для нее муж сделал первую на планете сковородку, на которой никогда ничто не пригорало.

Идея сформировать компанию по производству чудо-посуды появилась сразу, а вот на осуществление ее ушли годы. Два года Марк Грегуар потратил на то, чтобы запатентовать изобретение. А потом, в 1956 г., появилась на свет и компания Tefal. Объяснить происхождение слова несложно. Это производное от двух слов — TEFlon и ALuminium.

Сковорода понравилась домохозяйкам, и потому успех компании был обеспечен. Выпускалось до сотни сковородок в день. Вроде бы не так уж много. Но вскоре сковородками была наводнена вся Франция. Затем сковородка

начала покорять и другие страны Европы. В 1961 г. она добралась и до США. За счет успешной рекламы сковородки получили дальнейшее распространение. Их стали продавать тысячами в день.

К 1968 г. Tefal стал крупнейшим производителем посуды во Франции. В этот же год компания вошла в состав группы SEB, которая занималась изготовлением бытовых приборов. Под брендом Tefal стали производить как сковородки, так и самые разные мелкие бытовые приборы. Например, вафельницы, утюги, фритюрницы и прочее. Однако, как было, так и остается основным направлением именно посуда.

Сегодня тефлон или другие марки того же продукта широко используются в совершенно разных отраслях промышленности, например, в стеклоочистителях ветрового стекла; покрытиях на стеклах; в различных продуктах для волос; в производстве полупроводников; автомобильных смазок; непромокаемых тканях; в качестве окислителя для твердотопливных ракетных двигателей и еще во многих других сферах.

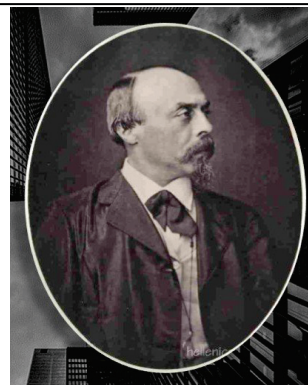
Но, несмотря на то, что отходы политетрафторэтилена биологически не разлагаются, в природе, под воздействием различных факторов, он может медленно распадаться с выделением ядовитых фторуглеродов, а проблемы накопления отходов фторопластов и их превращения в окружающей среде до сих пор слабо освещены.

1.5. ИСТОРИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА: НЕОЖИДАННОЕ РОЖДЕНИЕ ПЛАСТИКОВОГО ПАКЕТА

Случайному открытию немецкого ученого мы обязаны пакетами, которые стали бичом современного общества.

В конце XIX в. немецкий ученый Ганс фон Пехманн обнаружил на дне пробирки похожий на воск осадок. Он и не догадывался о важности этого материала. Ему не дано было узнать, что эта субстанция – предтеча того, из чего сегодня делается тара для шампуней, упаковка для бутербродов и оплетка для проводов. Совершенно случайно он создал полиэтилен, один из самых противоречивых и широко распространенных материалов в мире.

Ганс фон Пехманн (1 апреля 1850-19 апреля 1902) – немецкий химик, известный своим открытием diazometana в 1894 году. Конденсация Пехмана и синтез пиразола Пехмана. Он также впервые получил 1,2-дикетоны (например, диацетил), ацетонедикарбоновую кислоту, метилглиоксаль и дифенилтрикетон; установил симметричную структуру антрахинона



Продукт, полученный фон Пехманном в 1899 г., был практически идентичен современному аналогу. Двое коллег Пехманна – Ойген Бамбергер и Фридрих Тширнер – назвали его полиметиленом. Но, в отличие от полиэтилена, который достаточно легко приспособить для производства как особо прочных пластиков, так и киноленты, это вязкое смолистое вещество практического применения не нашло.

Подобно будущим горам пластиковой упаковки, результаты эксперимента фон Пехманна были надежно погребены. И лишь через 34 года ими воспользовались люди, которые официально считаются изобретателями полиэтилена. Но сегодня, в 75-ю годовщину этого открытия, не будет шествий с серпантинном в честь изобретателя проклятого пластика. Вследствие не так давно начавшегося движения за искоренение пластиковых пакетов люди, скорее всего, предпочли бы забыть это событие.

«Когда изобрели полиэтилен, он казался великим благом и не в последнюю очередь – для пищевой промышленности. Но сейчас все чаще обращают внимание на негативные свойства этого материала. С помощью пластика и за счет экологического ущерба произошли улучшения в сфере пищевой гигиены. Это классический пример того, как краткосрочное решение сказывается в будущем», – рассказывает об изобретении полиэтилена профессор Тим Ланг, уполномоченный по природным ресурсам и землепользованию из Комитета по устойчивому экономическому развитию США.

Полиэтилен – в том виде, в котором он известен нам – на самом деле был внедрен в 1933 г. Это дело рук Эрика Фосета и Реджинальда Гибсона из химического треста ICI. Проснувшись однажды утром, они решили поэкспериментировать с газами под высоким давлением и заметили, что один из узлов их агрегата выглядел так, как будто его обмакнули в парафиновую смазку. Краткие записи Гибсона, сделанные им в тот день в одной из лабораторий ICI в Нортвиче (Чешир), контрастируют с важностью изобретения: «В колбе обнаружен воскоподобный осадок».

Два года спустя в ICI были созданы мощности для промышленного производства полиэтилена, а вскоре после этого он был использован в производстве телефонного кабеля, впервые опоясавшего земной шар. Во время Второй мировой войны полиэтилен боготворили как критически важный компонент для производства радаров. И лишь в период расцвета британских супермаркетов, который пришелся на 1950-е гг., этот материал вошел в массовое употребление. Вклад этих магазинов в распространение полиэтилена с тех пор постоянно навлекает на них критику.

Субстанцию получают из сырой нефти посредством так называемого «крекинга». В результате образуются продукты двух основных форм: «твердые» и «мягкие». Полиэтилен первой разновидности используется для покрытия труб и изготовления топливных баков, второй – для производства оболочки для колбасы и изоляции телевизионного кабеля. Великобритания

пропускает через себя в общей сложности 1,6 млн тонн полиэтилена обоих видов в год. Отсюда горы мусора.

Эта экологическая проблема нагляднее всего проявляется в том произволе, который царит в сфере утилизации пластиковых пакетов. В среднем за год продается около 13 млрд пакетов. Как правило, их используют всего лишь 20 минут, после чего выбрасывают, а ведь для полного разложения полиэтилена требуется колоссальный период времени – 1000 лет.

В последнее время появляются статьи, в которых пластиковые пакеты признаются фактором загрязнения окружающей среды, из-за которого птицы получают увечья, а морские котики, черепахи и киты массово вымирают. Сейчас сознание людей, похоже, заставляет их отказываться от использования полиэтиленовой упаковки в пользу тары из других материалов, которые лучше поддаются переработке.

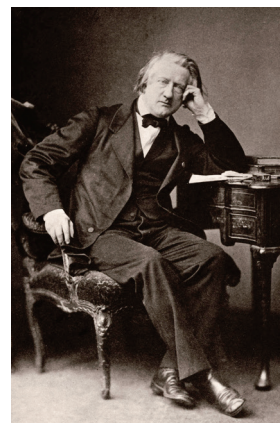
Однако организации, представляющие торговлю, не собираются отказываться от использования полиэтилена. Филипп Лоу, директор британского Общества по пластмассам, отозвался об открытии следующим образом: «Его значение сильно искажают. В последнее время кампании, призванные привлечь внимание к случаям, когда пластик наносит ущерб экологии моря и, возможно, оказывает влияние на дикую природу, стали крайне эмоциональными. Но ведь нужно проверять поступающую информацию. Правда ли, что дикой природе наносится серьезный ущерб? И нельзя пренебрегать достоинствами, которыми обладает полиэтилен с экологической точки зрения. Если вам нужна сумка, будет гораздо лучше, если вы возьмете сумку, сделанную из полиэтилена, а не из какого-то другого материала, поскольку на ее производство затрачивается минимальный объем энергии. И пакеты можно перерабатывать. Если люди в массовом порядке выбрасывают разные предметы в море, то дело здесь не в материале».

Впрочем, память о том, что больше века тому назад открыл фон Пехманн, едва ли исчезнет еще как минимум тысячу лет – воплощенная в обычном пластиковом пакете, разумеется.

1.6. ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

История поливинилхлорида (ПВХ) началась в 1835 г., когда горный инженер и химик Анри Виктор Реньо, работавший в лаборатории Юстуса фон Либигса в Гиссене, открыл винилхлорид. Ученый продолжил свои испытания во Франции, в Лионе. В содержащем винилхлорид растворе, пробирка с которым находилась на подоконнике, за несколько дней произошли изменения: образовался белый порошок. Очевидно, в реакции принимал участие солнечный свет. Реньо проводил с порошком различные опыты, но не смог ни растворить его, ни вызвать никакой другой реакции. Ученый записал и опубликовал свои наблюдения, но больше не занимался этим случайно полученным веществом. Реньо, сам не зная того, впервые получил поливинилхлорид.

Анри Виктор Реньо (21 июля 1810 – 19 января 1878) - французский химик и физик, наиболее известный своими тщательными измерениями тепловых свойств газов. Он был одним из основоположников термодинамики и был наставником Уильяма Томсона в конце 1840-х годов. Он никогда не называл себя по имени и на протяжении всей своей жизни был известен как Виктор Реньо



В 1878 г. продукт полимеризации винилхлорида впервые был исследован более подробно, но результаты исследований так и не стали достоянием промышленности. Это произошло только в нашем столетии. Идея замены традиционной деревянной оконной рамы на пластик впервые пришла в голову американцам, но отнюдь не была принята благосклонно. Дальше история напоминает экономический детектив: в конце XIX в. несколько предпринимателей решили, что будущее в освещении городов – за ацетиленом (был открыт простой и дешевый способ синтеза этого горючего газа). Они запустили многотонное производство карбида, но технический прогресс сыграл с ними злую шутку. Были изобретены мощные генераторы электрического тока и города действительно осветились, но не ацетиленовыми горелками, а электрическими лампочками. Предприниматели обанкротились, а огромные запасы карбида были распроданы дешево к радости химиков-исследователей.

В 1912 г. начались поиски возможностей промышленного выпуска ПВХ. Один из исследователей, служащий химической фирмы «Грайсхайн Электрон» Фриц Клатте, обработал ацетилен хлороводородом и поставил получившийся раствор на полку. Через некоторое время он обратил внимание на выпавший осадок. Поскольку в то время химия уже много знала о строении вещества, он понял, что получил полимер, производное хлорида этилена (чаще называемого винилхлоридом), и описал его. О работах Реньо он, по всей видимости, не подозревал.

Фриц Клатте (28 марта 1880, Дифольц – 11 февраля 1934) – немецкий химик, первооткрыватель поливинилацетата, обладатель немецкого патента (GP 281687 1912) на его получение из газообразного ацетилена



В 1913 г. Фриц Клатте получает первый патент на производство ПВХ из винилхлорода. Он предполагает использовать ПВХ вместо легко воспламеняемого целлулоида, потому что ПВХ имел важное преимущество по сравнению со своим предшественником: он трудно воспламенялся. Начавшаяся первая мировая война помешала Фрицу Клатте заняться подробным исследованием свойств ПВХ и возможностей его применения, и производство приостановилось. Тем не менее, Клатте по праву считается основоположником промышленного использования ПВХ.

Перепроизводство хлора в конце 20-х гг., вызванное растущим спросом на натровый щелок, служивший сырьем для синтетического волокна, дало начало промышленному производству ПВХ. Хлор и натровый щелок образуются в неизменном соотношении в результате электролиза поваренной соли. Избыточное количество хлора необходимо было каким-то образом использовать. Переработка ПВХ была связана с серьезными трудностями. Уже при температуре 1000°C материал начинал выделять хлороводород и приобретал красноватый оттенок. В результате многолетних опытов удалось установить, какие именно добавки изменяют свойства основного материала настолько, чтобы его можно было перерабатывать дальше.

ПВХ без примесей остается достаточно твердым при температуре до 1000°C, при температуре от 100 до 1800°C он становится упругим. Если к ПВХ добавить пластификатор, упругость может быть достигнута и при комнатной температуре. Благодаря пластификатору ПВХ в форме пленки сохраняет мягкость даже при температуре 200°C. Одна из особенностей ПВХ – возможность применять пластификатор в качестве присадки. Производство твердого и мягкого ПВХ в крупных масштабах началось в Германии в 30-е годы. На своих заводах в Райнфельдене, Биттерфельде и Людвигсхафене фирма I.G.-Farben успешно разработала промышленный метод полимеризации. В 1938 г. в Биттерфельде начала работу линия, рассчитанная на производство 1500 тонн ПВХ в год. Успешные разработки в области промышленного

производства ПВХ велись одновременно американскими предприятиями Union-Carbide и DuPont. В Англии промышленным синтезом винилхлорида и его полимеризацией занималась фирма ICI. В нацистской Германии производство ПВХ стало частью промышленной программы «Синтетическое волокно». Для изготовления вискозы (искусственного шелка) требовалось большое количество натрового щелока. Хлор, побочный продукт производства натрового щелока, использовался в качестве сырья для ПВХ. В связи с этим было также разработано синтетическое волокно РеСе. После второй мировой войны ткани из РеСе еще предлагались на рынке, но они так и не получили распространения и вскоре исчезли совсем. После второй мировой войны началось крупномасштабное производство труб, профилей, покрытий для пола, пленок, кабельной изоляции и всевозможных литых пластмассовых изделий.

В середине XX в. победное шествие поливинилхлорида докатилось и до производства окон. Вначале в США, а потом в Германии были запатентованы первые оконные профили с использованием ПВХ. Вначале они представляли собой довольно сложную составную конструкцию из металла, облицованную мягким полимером и лишь несколько позже с изобретением различных модифицирующих добавок к ПВХ начался выпуск полностью пластиковых окон. Такое широкое применение ПВХ обусловлено многими причинами, из которых главными можно назвать две: его замечательные физико-химические свойства и дешевизну, что позволило наладить массовый выпуск очень качественных окон.

Один из первых немецких патентов на оконные рамы из ПВХ датируется 1952 г. В 1959 г. были оборудованы первые квартиры с окнами из твердого, модифицированного на ударную вязкость поливинилхлорида. После этого прошло еще несколько лет, пока рамы из ПВХ профилей стали находить массовое применение. Быстрое развитие окон из ПВХ профилей сопровождалось систематической работой как над сырьем, так и над машинами (экструдерами). Важнейшей целью было достижение как минимум того же срока службы, какой был известен у деревянных окон, а по возможности, превышение его. Сегодня можно говорить о том, что это удалось: опыты доказали, что «средняя продолжительность жизни» пластикового окна – минимум 40 лет.

Важнейшим этапом в завоевании пластиковыми окнами мирового рынка стали научные исследования, которые были призваны доказать экологичность этого материала. Результат – усовершенствование производства, из которого постепенно исчезли использовавшиеся в качестве катализаторов тяжелые металлы, а также свинец, который добавляли в пластик для придания ему безупречной белизны. Сегодня производители для этих целей применяют безопасные для здоровья цинк и кальций. Добившись стабильности поливинилхлорида, исследователи и производственники по достоинству оценили его качества: высокую механическую прочность, износоустойчивость, химическую инертность и устойчивость к погодным явлениям, малую усадку

(это свойство позволяет сохранять первоначально заданные размеры) и удобство механической обработки. Кроме того, ПВХ может многократно перерабатываться, что крайне важно для охраны окружающей среды.

Существует довольно предвзятое мнение о том, что пластиковые окна не экологичны, поскольку сделаны из искусственного материала. Однако неэкологичность ПВХ во многом надуманна. Вообще, сравнение ПВХ с другим популярным материалом для изготовления окон – деревом – по ряду потребительских и экологических параметров может быть далеко не в пользу последнего. В настоящее время вместо капризного в обработке цельного дерева для производства деревянных окон используют, в основном, клееный брус. Причем технология его производства не отличается экологичностью, поскольку включает применение немалого числа сложных химических соединений. В частности, чтобы нивелировать такое опасное свойство дерева, как горючесть, его обрабатывают специальными веществами – антипиренами. Кроме того, чтобы защитить материал от влаги и гнилостных грибов, его также пропитывают водоотталкивающими и противогнилостными составами.

Таким образом, современный клееный брус имеет не больше прав называться природным материалом, чем пластик. Помимо этого, стоит вспомнить, что при производстве ПВХ не срубается ни одного дерева. А отходы ПВХ и оконные конструкции, отработавшие свой срок, могут быть полностью переработаны до пяти раз, что исключает загрязнение окружающей среды. Что касается срока службы ПВХ-профилей, то приведем один пример: недавно в Германии демонтировали окно, установленное в 1964 г. Нельзя сказать, что оно выглядело, как новое, но служило вполне исправно и могло прослужить еще как минимум лет тридцать. Подытоживая, можно смело сказать, что такой привычный и знакомый пластик может быть действительно незаменимым для производства оконного профиля и других полезных вещей.

1.7. ИСТОРИЯ ОБНАРУЖЕНИЯ НЕФТИ

Первое упоминание об обнаружении нефти в России относят к XVI в. В заметках путешественников того времени найдены описания, как люди, живущие по берегам реки Ухты, собирали нефть с ее поверхности и использовали в медицинских целях, а также в качестве смазывающего материала. В 1687 г. в свет вышел двухтомный труд известного голландского ученого и государственного деятеля Николаса Витсена «Северная и Восточная Тартария», посвященный описанию Сибири. В своем сочинении Витсен рассказал о том, что на реке Ухте, в сутках езды от города Печора, есть место, где из воды выделяется черный жир – нефть. Уже в начале XVIII в. царь Петр I Великий, прочитав книгу Витсена, распорядился найти упомянутый источник нефти, что и было сделано рудоискателем из архангельской губернии Григорием Ивановичем Черепановым в 1721 г. О своей находке в Пустозерском уезде искатель сообщил Берг-коллегии в Санкт-Петербурге, и Петр I распорядился освидетельствовать нефтяной ключ, а также взять пробы из него

для анализа сырья. Пробы были доставлены в Москву, однако в связи с кончиной правителя, про них на некоторое время забыли. Только в 1745 г. другой рудоискатель, также выходец из Архангельска, – Федор Савельевич Прядунов – получил разрешение Берг-коллегии открыть в Пустозерском уезде на реке Ухте нефтяной промысел. Открытие нефтепромысла на реке Ухте в районе впадения в нее ручья Нефтьель можно назвать первой серьезной по тем меркам добычей нефти в России. Прядунов также положил начало истории нефтепереработки, создав рядом с промыслом хронологически первое в истории примитивное предприятие по переработке нефти. Однако через несколько лет рудоискатель за неуплату долгов был заключен в тюрьму, где умер в 1753 г. В дальнейшем предприятие сменило нескольких владельцев, а затем пришло в запустение и развалилось. В исторических очерках XVII в. упоминается о выходах нефти на поверхность и в другой части России – Восточной Сибири. Известно, что иркутский письменный голова Леонтий Кислянский в 1684 г. обнаружил нефть в районе Иркутского острога. Местные жители собирали нефть с поверхности воды и использовали ее в качестве смазочного материала. Впоследствии сообщалось о новых находках нефти в том же районе, в частности, о таком событии напечатала газета «Ведомости» 2 января 1703 г.

В мире нефть начали добывать также очень давно. Индейцы из племени сенека, обнаруживая на глади озер и ручьев черную субстанцию, накрывали поверхность воды одеялом, а затем отжимали его над корытом. Но использовалась нефть совсем для иных целей, нежели сегодня. Легенда гласит, что, когда в 1783 г. войска Авраама Линкольна проходили через Западную Пенсильванию, он приказал солдатам остановиться у ручья, на поверхности которого плавала нефть, и приложить ее к больным суставам. Многим тогда помогало – сняло ревматические недомогания.

В 1854 г. была основана Пенсильванская нефтяная компания. Ее владельцы оказались весьма оборотистыми людьми и быстро довели капитал компании до \$500 тыс. Они арендовали 12 тыс. акров земли, казавшейся им перспективной с точки зрения получения нефти, и начали добывать ее единственным известным тогда способом – из естественных нефтяных источников. Их «нефтеперерабатывающий» завод представлял собой небольшой ангар, где предприимчивые бизнесмены производили «универсальное средство от всех болезней» – расфасованную в бутылки нефть. Но большие расходы на рекламу и распространение товара, а также увеличившиеся объемы добычи свободно плавающей нефти, во много раз превосходившие любые из возможных медицинских потребностей, побудили производителей искать другие пути применения продукта.

Компания пошла на беспрецедентный по тем временам шаг – обратилась к экспертам. Акционеры не сомневались, что у нефти непременно обнаружатся еще какие-нибудь полезные для человечества, а значит, и для продажи свойства. За 526 долларов и 8 центов профессор Йельского университета

определил, что «лампа, в которой используется полученная из нефти жидкость, дает больше света, чем любая известная ранее, светит ровнее, а неприятный запах отсутствует». Это открытие было не менее замечательным, чем изобретение лука и стрел, – дома все еще освещались сальными свечами или лампадами, подобными тем, что использовались в Древнем Риме.

Выслушав доклад ученого, хозяева Пенсильванской компании решили активизировать процесс добычи и реализации нефти. С этой целью в 1857 г. они по непонятным причинам наняли в качестве управляющего бывшего железнодорожного проводника, не имевшего ни соответствующего образования, ни опыта работы с нефтью, зато обладавшего удостоверением на право бесплатного проезда железнодорожным транспортом. Так компания могла заметно сэкономить на командировочных. Звали этого человека Эдвин Лорентин Дрейк. Ему было 35 лет.

Когда в декабре 1857 г., уже подписав контракт с Пенсильванской нефтяной компанией, Дрейк прибыл в Тайтесвилл, то обнаружил, согласно его собственному описанию, «население в количестве 125 человек, отсутствие церквей, две гостиницы». Дрейк занялся нефтяными источниками. Он нашел место, где на поверхность пруда просачивалась нефть, известная в тех краях под названием «мазь мустанга», и с изумлением и ужасом стал наблюдать за изнурительным процессом собирания вещества, с которым уже решил связать свою судьбу. Глядя на измазанные нефтью тела рабочих, Дрейк сделал простейший (как кажется сейчас) вывод: вытекающая на поверхность жидкость – лишь малая толика того, что скрыто под землей. «Там, внизу, должно быть целое озеро нефти, рвущееся на поверхность!» – осенило Дрейка. Но как его добыть? Необходимо выкопать колодец. Или пробурить скважину» – решил начинающий нефтяник.

Идея бурения скважин полностью захватила Дрейка. Окрыленный надеждой, он заключил с Пенсильванской компанией договор об аренде богатой нефтью земли и основал собственную Сенекскую нефтяную компанию. Дрейк торжествовал, ему казалось, что птица счастья, вечно ускользавшая от него в последний момент, наконец-то в руках. Он рассчитывал получать по 12 центов прибыли с каждого добытого его рабочими галлона нефти. Но пока это были лишь прожекты – для начала нужно было разузнать, как технически возможно исполнить задуманное. Не располагая весомыми доводами специалистов, которых тогда просто не было, Дрейк в своих действиях руководствовался только интуицией. Он отправился к расположенным неподалеку соляным колодцам (оттуда выкачивали соляную воду, затем выпаривали ее и получали соль), где толкались безработные бурильщики, и начал искать среди них подходящего специалиста.

Однако столкнулся с неожиданным затруднением: его здесь приняли за сумасшедшего. Ведь по господствовавшему тогда мнению, нефть – это «капли, которые выдавливаются из угля». Неудивительно, что первый буровой мастер, с которым Дрейк заключил контракт, попросту не вышел на работу.

Впоследствии мастер объяснял, что принял Дрейка за ненормального, от которого легче всего избавиться, заключив контракт и сделав вид, что действительно собираешься прийти. В серьезность намерений Дрейка никто не поверил даже тогда, когда он начал представляться полковником – а после войны Севера и Юга военные были в почете, как никогда раньше. На самом деле в армии Дрейк никогда не служил, а прозвище Полковник придумал для того, чтобы повысить свой авторитет в глазах местного населения. Но и это не помогло. «Пусть полковник, но полковник сумасшедший», – рассуждали бурильщики. И все же после долгих поисков Дрейк нашел-таки человека, который мог бы ему помочь. Мастер Уильям Смит был не только хорошим бурильщиком, но и, оправдывая свою фамилию, прекрасным кузнецом, знавшим, как сделать необходимое оборудование.

Смит начал бурить первую нефтяную скважину в июне 1859 г. Однажды после выходного Смит лично спустился в колодец и обнаружил, что он до половины заполнен маслянистой жидкостью. «Что это такое? Грязь?» – спросил стоявший на краю ямы Дрейк. «Твое состояние!» – кратко ответил мастер.

Первая же скважина быстро развеяла мнение о Дрейке как о сумасшедшем. Но для того чтобы начать делать на нефти деньги, ему предстояло решить еще массу проблем. Нефть в скважине не прибывала сама по себе, ее надо было выкачивать мощным насосом. Большой проблемой оказалось отсутствие тары для хранения нефти. Дрейк не предусмотрел заранее, куда разливать добытую нефть, и ее выливали во все, что подвернется под руку: бочки из-под виски, корыта, бурдюки. Подводила Дрейка и техническая безграмотность Смита. Однажды мастер решил проверить работу насоса и спустился в скважину с горящей лампой в руке. Нефть, естественно, воспламенилась, насос и буровая вышка сгорели. Дрейк немедленно оказался банкротом и был вынужден покинуть нефтяные края Пенсильвании.

Вскоре он был уже приметной фигурой на Уолл-стрит, где стал маклером по продаже нефтяных акций. Нефтяная лихорадка, порожденная им, привела к появлению в Америке городов нового типа. Карта северо-западного района Пенсильвании вскоре оказалась испещрена такими названиями, как Ойл-Сити, Олеополис, Петролеум-Сентр. Эти города, как и многие другие, были построены на нефти, а чаще — лишь на надежде найти ее. Нефтяной бизнес еще не был устойчивым. Страшные истории о необъяснимых взрывах нитроглицерина, применявшегося для «торпедирования» иссякающих источников, о непрекращающихся пожарах на нефтяных скважинах подхлестывали негативные эмоции. К тому же производство нефти все еще превышало спрос на нее, а потому цены на «черное золото» падали.

А тем временем, испытывая к нефти какое-то особое чувство, Дрейк активно играл на повышение курса акций нефтяных компаний. Но поскольку неумолимая логика жизни диктовала обратное, маклер Дрейк разорился. От нищеты его спасла лишь заслуженная слава основателя и неутомимого популяризатора новой отрасли промышленности: законодатели Пенсильвании

подавляющим большинством голосов решили выделить ему пожизненную пенсию в размере \$1,5 тыс. в год. От глубокой тоски по упущенным возможностям Дрейка спасло только виски. Умер пионер нефтедобычи в 1880 г., когда у всех на устах были имена уже совершенно других людей, сделавших состояния на торговле нефтью. Одним из них был Джон Рокфеллер, который еще мальчиком, в конце 50-х гг., приезжал к Дрейку посмотреть, как рождается новая отрасль промышленности.

1.8. РАЗВИТИЕ ПОЛИСТИРОЛА: ОТ ОТКРЫТИЯ ДО ПРОИЗВОДСТВА

Один из самых распространенных в мире синтетических полимеров – полистирол. Сегодня без этого полимера невозможно представить ни одну из областей жизнедеятельности человека. Он имеет и самую необычную историю исследования среди всех синтетических полимеров. Так, в первые 100 лет своего открытия полистирол становился то востребованным, то нежелательным соединением. Но именно изучение полистирола послужило становлению и развитию новых направлений в химии, например, созданию теории цепной полимеризации и представлений о макромолекулах.

Впервые стирольный мономер был получен в конце XVIII века. Еще в 1786 г. Вильям Никольсон в «Словаре практической и теоретической химии» писал, что некий Ньюман, перегоняя какой-то растительный бальзам, получил эмпириоматическое масло, осмоляющееся при нагревании.

Впоследствии в 1839 г. немецкий аптекарь Эдуард Симон повторил этот эксперимент со смолой бальзамного дерева стиракс (известное под ботаническим названием *Liquidambarorientalis*). Смола этого дерева использовалась в качестве душистого вещества в парфюмерии, антисептика и одного из компонентов состава для мумифицирования в Древнем Египте около 3 тыс. лет назад. Перегоняя смолу в карбонате натрия, аптекарь получил серо-коричневое маслянистое вещество, состоящее из 89,25 % углерода, 10,24 % водорода и 0,029 % кислорода. Он назвал его стиролом. Через несколько дней стирол под действием воздуха и света самостоятельно уплотнился, превратившись в подобие желе. Симон полагал, что это произошло в результате окисления, и назвал этот желеобразный продукт оксидом стирола. Хотя осмоление масла скорее было результатом полимеризации, а смола – полистиролом, одним из первых синтетических полимеров в истории человечества. Однако тогда практической цели в своем открытии Симон не увидел и прекратил дальнейшие исследования.

Немецкие химики Джон Бэддл Блит и Август Вильгельм фон Гофман повторили этот опыт в 1845 г. без кислорода. Они подтвердили соотношение углерода к водороду, полученные Симоном, и отметили, что такой состав имеет, например, бензол и циннамол – продукт перегонки коричной кислоты с гидроксидом бария. Пытаясь количественно описать состав стирола, они проводили серии опытов по нагреванию, экстрагированию эфиром и сушке. В ходе экспериментов они выяснили, что стирол имеет эмпирическую формулу

C_8H_8 . В процессе нагрева получалось твердое вещество, которому ученые дали свой термин – «метастирол», по сути переименовав «оксид стирола». Они отметили, что метастирол имеет ту же эмпирическую формулу, что и стирол.

Блит и Гофман отметили высокую преломляющую способность метастирола и предложили использовать его в оптических целях. Было обнаружено, что превращение стирола в метастирол катализируется серной кислотой и щелочами и ингибируется йодом и серой. Кроме того, стирол под действием солнечного света превращался в метастирол, что, по сути, являлось первым сообщением о фотополимеризации, явлении, которое будет подтверждено позже другими исследователями. Необходимо отметить, что, несмотря на количественно найденное соотношение углерода и водорода, во время всех этих исследований структура стирола была еще неизвестна.

Между тем другие химики исследовали еще один компонент смолы стиракса – коричную кислоту. Они обнаружили, что коричная кислота может быть декарбоксилирована с образованием циннамена (или циннамола), который, по-видимому, является стиролом. В 1845 г. французский химик Эмиль Копп предположил, что эти два соединения были идентичными.

В 1865 г. немецкий химик Эмиль Эрленмейер обнаружил, что стирол может образовывать димеры. А в 1866 г. он показал, что стирол на самом деле является винилбензолом. В это же время французский химик Марселен Бертло установил, что метастирол является полимером стирола, дав название процессу уплотнения стирола – «полимеризация», а в 1869 г. он получил этот мономер путем пиролиза этилбензола, синтезированного конденсацией этилена и бензола.

Несмотря на доступность и прозрачность этого хрупкого полимера, стирольный мономер оставался лабораторным курьезом на протяжении более столетия. Так, стирол, полученный из коричной кислоты, казался ученым отличным от стирола, который был получен дистилляцией смолы стиракса. Выступая на заседании Парижского химического общества в 1875 г., М. Бертло на примере полученного им стирола доказывал существование оптически активных веществ, не содержащих асимметрического атома углерода. Из опытных данных было известно, что синтетический стирол неактивен, но полученный из стиракса оптическую активность проявлял. Голландский химик Якоб Вант-Гофф разрешил эти споры, показав, что получаемый из стиракса стирол имел активность из-за примеси оптически активного соединения ($C_{10}H_{16}O$).

В 1881 г. французский химик Георг Лемуан обнаружил, что жидкий стирол, точная химическая формула которого к тому времени была уже установлена, под действием солнечного света превращается в твердое вещество, и объяснил это явление в соответствии с теорией А. М. Бутлерова как фотополимеризацию.

К первым упоминаниям о практической ценности полистирола относятся труды Кронштейна, занимавшегося теоретическими вопросами полимеризации.

В 1900 г., описывая полистирол как «органическое стекло», он указал на возможность его использования при приготовлении лаков. В 1911 г. появляются первые патенты, описывающие практические применения полистирола. Так, английский химик Ф. Метью получил два патента. В них он сообщал об отличных изоляционных свойствах полимеризованного стирола и указывал на его использование вместо целлулоида, дерева и стекла при изготовлении различных изделий. Он отметил, что в сочетании с резиной полистирол придает твердость и ударную вязкость, что натолкнуло его к идее использовать полистирол при создании износостойких и жаропрочных автомобильных шин.

С этого момента многие исследователи и инженеры начинают проявлять практический интерес к полистиролу. Но известные тогда процессы были очень сложными и дорогостоящими, получаемый продукт становился неконкурентоспособным из-за высокой цены. Коммерческая разработка полистирола была почти забыта, когда началась война в 1914 г., хотя во время и после войны в Германии были проведены важные работы, связанные с изучением полистирола и развитием его производства.

Первые образцы полистирола были охарактеризованы немецким химиком-органиком Германом Штаудингером в начале 1920-х гг. Он установил, что полистирол может быть фракционирован на образцы с различной вязкостью раствора, и это наблюдение было несовместимо с представлениями того времени о том, что вещество представляет собой мицеллярный агрегат. Штаудингер оспорил идею о том, что полимерные вещества удерживаются вместе силами объединения. Именно Штаудингер впервые понял, что твердое вещество, которое Симон выделил из натуральной смолы, на самом деле состоит из длинных цепочек молекул стирола и является высокомолекулярным полимером. Он ввел термин «макромолекулы» для описания этих длинноцепочечных соединений. Его теория была подвергнута жесткой критике, в качестве аргумента против выдвигался факт растворимости полимера в обычных растворителях. Позже его теория стала приниматься научным сообществом и находить практическое применение.

В 1929 г. Штаудингер и его коллеги путем гидрирования полистирола на никелевом катализаторе получили гексагидрополистирол. Гидрированный полистирол, также известный как поли(циклогексилэтилен) имел улучшенную окислительную и радиационную стабильность по сравнению с обычным полистиролом. В 1932 г. он впервые предположил, что неспособность полистирола кристаллизоваться объясняется отсутствием стереорегулярности, что делает его аморфным. Именно его аморфная природа ответственна за его растворимость, хотя оппоненты Штаудингера утверждали, что растворимость полимера несовместима с очень высокой молекулярной массой. Именно открытие Штаудингера привело к производству полимеров и пластмасс, за что в 1953 г. он и получил Нобелевскую премию.

В 1922 г. французские химики Шарль Дюфрасси и Шарль Мюррей обнаружили агенты, которые замедляют полимеризацию стирола, что позволяло осуществлять контролируемую полимеризацию. Это оказалось поворотным моментом в европейском производстве полистирола, поскольку ограничивающим фактором в то время среди прочего являлась опасность неконтролируемой высокотемпературной полимеризации стирола. Новым органическим соединением заинтересовались промышленники и строительные компании. Оказалось, полистирол может заменить стекло и хорош для утепления домов.

Поэтому 1925–1930-е гг. ознаменованы запусками первых промышленных производств стирола и полистирола. Первый завод по получению полистирола был открыт в Германии в 1931 г. компанией BASF. Годом ранее, в 1930 г., американская The Dow Chemical Company запустила производство мономера, а через восемь лет – и полистирола.

В США в 1926 г. Иваном Ивановичем Оstromысленским была запатентована технология производства стирола из этилбензола, в которой мономер стабилизировали добавками хинона. Эта технология позже активно использовалась в годы Второй мировой войны на заводах The Dow Chemical Company и Monsanto. В 1927 г. Оstromысленским был запатентован процесс получения упрочненного полистирола путем полимеризации раствора каучука в стироле. Стирол стали применять для производства небьющихся лобовых стекол автомобилей посредством полимеризации стирола между слоями стекол.

Пока Германия и США осваивали новые сферы применения полистирола, на мировом рынке о нем знали мало. Долгое время рост производства полистирола в мире сдерживался высокими ценами на исходные материалы. Кардинальные изменения в историю полистирола и пластиков внесла Вторая мировая война, послужившая толчком к крупнотоннажному производству и исследованию полистирола с практическим заделом для получения резинотехнических изделий из синтетических каучуков (где полистирол выступал в качестве сополимера с бутадиеном) и получения нового оружия массового поражения (напалма).

ГЛАВА 2. ОСНОВЫ СТРОЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

2.1. СТРУКТУРА И КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Полимерами являются высокомолекулярные соединения, состоящие из одинаковых или различных звеньев, соединенных химическими связями в длинные цепи. Полимер означает много частей (от греческого *polus*-много и *meros*-части). Наглядной моделью полимера является ожерелье из бусин. Звеньями цепи могут быть как отдельные атомы, так и группы атомов (например, полимерная сера $-S-S-S-S-$ и полиэтилен $-CH_2-CH_2-CH_2-$). Число повторяющихся звеньев в цепи – степень полимеризации (P) (рис. 2). Она определяет молекулярную массу полимера

$$M = m \cdot P,$$

где m – молекулярная масса звена.

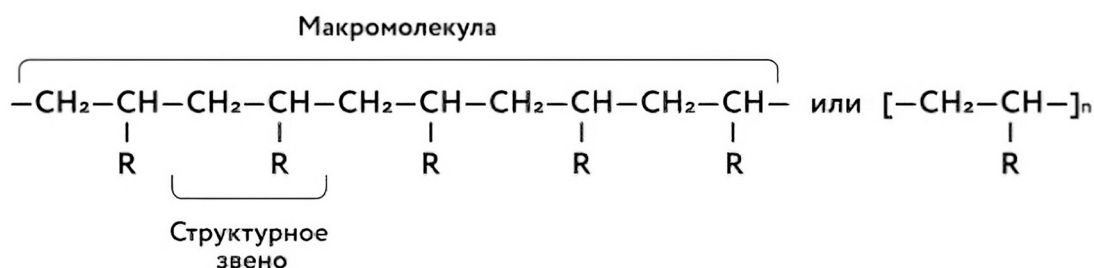


Рис. 2. Строение полимерной молекулы

В зависимости от значений M различают высокомолекулярные соединения, олигомеры и низкомолекулярные соединения. При $M > 5000-10000$ – высокомолекулярное соединение, $M = 500-5000$ – олигомер, $M < 500$ – низкомолекулярное соединение.

Названия полимеров и олигомеров складывается из названия мономера и приставки «поли» или «олиго» (например, полиэтилен, полистирол, олигостирол, олигобутадиен, сополимер этилена с пропиленом). Химические формулы пишут без концевых групп [например, $-CH_2-CH_2-CH_2-$ или $(-CH_2-CH_2-)n$]. Для некоторых полимеров используются торговые названия (например, или поли-ε-капролактама, фенопласт или фенолформальдегидная смола, тефлон или политетрафторэтилен).

Полимеры можно классифицировать по происхождению (рис. 3). Они делятся на природные (биополимеры), синтетические и искусственные, т. е. полученные в результате химической обработки природных полимеров. К биополимерам можно отнести белки, нуклеиновые кислоты, природные смолы, к синтетическим полимерам – полиэтилен, полипропилен, фенолформальдегидные смолы.



Рис. 3. Классификация полимеров по происхождению

Полимеры классифицируются по расположению атомов в макромолекуле (рис. 4, рис. 5). Атомы или атомные группы могут располагаться в макромолекуле в виде:

- открытой цепи или вытянутой в линию последовательности циклов (линейные полимеры, например, каучук натуральный);
- цепи с разветвлением (разветвленные полимеры, например, амилопектин);
- цепи трехмерной сетки (сшитые полимеры, например, отвержденные эпоксидные смолы).

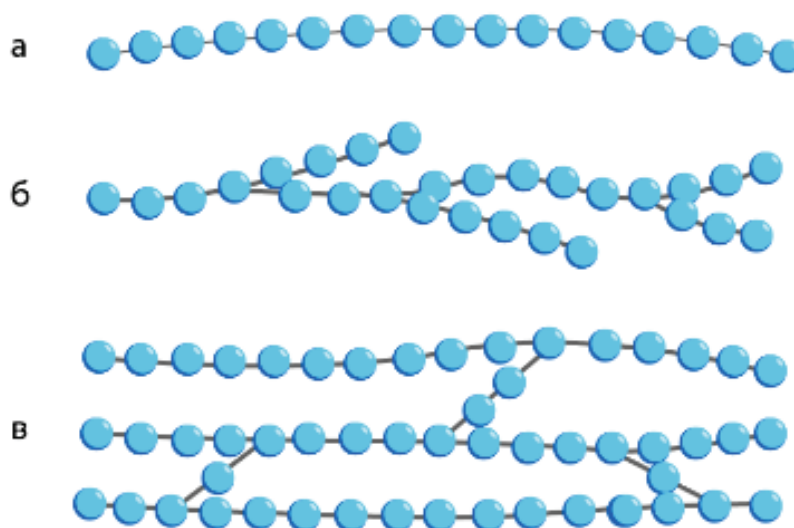


Рис. 4. Пространственная структура полимеров: линейная (а), разветвлённая (б) и сетчатая (в)

Линейные и разветвленные полимеры способны образовывать прочные эластичные волокна и плёнки, которые могут плавиться и способны растворяться в различных растворителях. Примерами линейных полимеров являются полиэтилен, поливинилхлорид, разветвлённых — амилопектин, натуральный каучук. В сетчатых полимерах углеродные цепи «сшиты» между собой и образуют пространственную структуру, в которой вещество представляет собой одну гигантскую молекулу. Примерами полимеров с сетчатой структурой могут служить отверждённые фенолоформальдегидные смолы, вулканизированные каучуки с большим содержанием серы. Такие полимеры неэластичны и нерастворимы.



Рис. 5. Классификация полимеров по пространственной структуре

Полимеры, молекулы которых состоят из одинаковых мономерных звеньев, называются гомополимерами (к ним относят: поливинилхлорид, поликапроамид, целлюлоза).

Полимеры, макромолекулы которых содержат несколько типов мономерных звеньев, называются сополимерами. Сополимеры, в которых звенья каждого типа образуют достаточно длинные непрерывные последовательности, сменяющие друг друга в пределах макромолекулы, называются блоксополимерами. К внутренним (неконцевым) звеньям макромолекулы одного химического строения могут быть присоединены одна или несколько цепей другого строения. Такие сополимеры называются привитыми.

По последовательности соединения исходных молекул мономеров в макромолекуле полимера различают стереорегулярные и нестереорегулярные полимеры (рис. 6, рис. 7). Стереорегулярность оказывает большое влияние на их свойства полимеров. Если макромолекулы состоят из одинаковых стереоизомеров или из различных стереоизомеров, чередующихся в цепи в определенной периодичности, полимеры называются стереорегулярными.

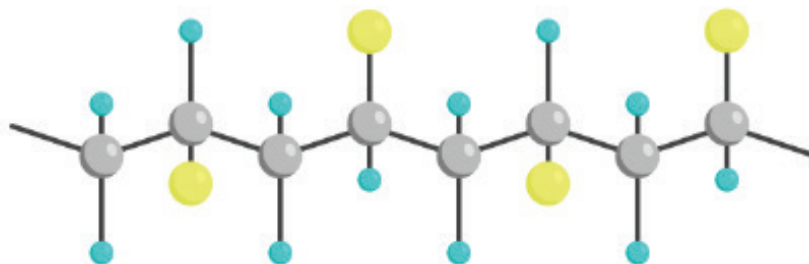
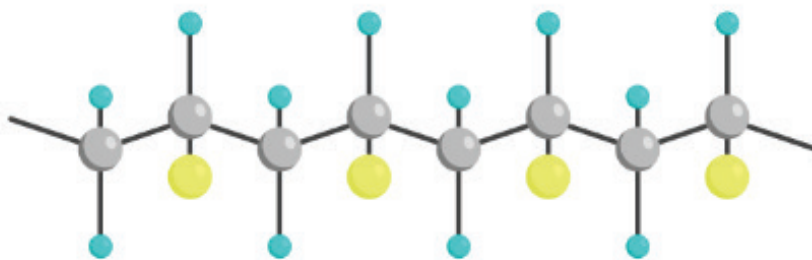


Рис. 6. Структура стереорегулярных полимеров

Нестереорегулярные полимеры – это полимеры с произвольным чередованием звеньев различной пространственной конфигурации.

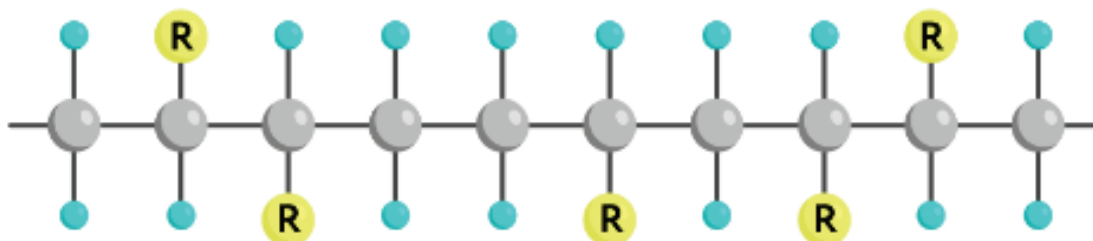


Рис. 7. Структура нестереорегулярного полимера

Стереорегулярность особенно важна при использовании полимерных материалов в условиях многократных деформаций, так как обеспечивает эластичность, которая играет основную роль в обеспечении прочности и износоустойчивости изделий. Таким требованиям, например, должны отвечать искусственные каучуки, из которых изготавливают автомобильные шины. Как известно, натуральный каучук имеет стереорегулярное строение. В условиях химического синтеза добиться стереорегулярного строения каучука долгое время не удавалось, что отражалось на его свойствах. Проблему удалось решить, когда были найдены катализаторы, обеспечивающие регулярную укладку мономерных звеньев в растущую полимерную цепь.

Группы в макромолекулах дивинилового каучука должны быть расположены не беспорядочно, а по одну и ту же сторону двойной связи в каждом звене, то есть находиться в *цис*-положении (рис. 8):

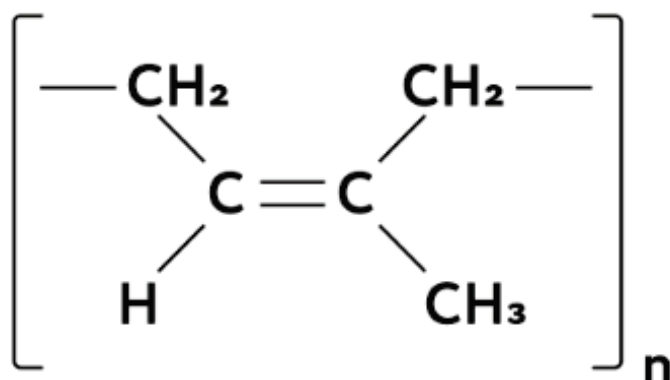


Рис. 8. Структура дивинилового каучука стереорегулярного строения

Такое расположение групп в макромолекуле способствует её естественному скручиванию в спираль, что и обуславливает высокую эластичность. По стойкости к истиранию дивиниловый каучук даже превосходит натуральный.

По составу основной (главной) цепи полимеры подразделяют на гетероцепные, в основной цепи которых содержатся атомы различных элементов, чаще всего углерода, азота, кремния, фосфора, и гомоцепные, основные цепи которых построены из одинаковых атомов.

Полимеры, в которых каждый или некоторые стереоизомеры звена образуют достаточно длинные непрерывные последовательности, сменяющие друг друга в пределах одной макромолекулы, называются стереоблоксополимерами.

Из гомоцепных полимеров наиболее распространены карбоцепные полимеры, главные цепи которых состоят только из атомов углерода, например, полиэтилен, полиметилметакрилат, политетрафторэтилен.

Примеры гетероцепных полимеров – полиэфиры (полиэтилентерефталат, поликарбонаты), полиамиды, мочевино-формальдегидные смолы, белки, некоторые кремнийорганические полимеры. Полимеры, макромолекулы которых наряду с углеводородными группами содержат атомы неорганогенных элементов, называются элементоорганическими.

Отдельную группу полимеров образуют неорганические полимеры, например, пластическая сера, полифосфонитрилхлорид.

Полимеры можно квалифицировать по способу получения. Существует два основных способа получения полимеров: реакция полимеризации и реакция поликонденсации (рис. 9).



Рис. 9. Классификация полимеров по способу получения

Полимеризация – это реакция образования высокомолекулярных соединений путём последовательного присоединения молекул мономера к растущей цепи за счет разрыва кратных связей. В процессе полимеризации не происходит образования побочных низкомолекулярных веществ.

Мономерами в реакции полимеризации могут быть вещества, способные вступать в реакции присоединения, например, непредельные соединения, содержащие двойные или тройные связи $C=C$, $C\equiv C$, $C=O$ и др.

В общем виде схема реакции полимеризации выглядит следующим образом (рис. 10):

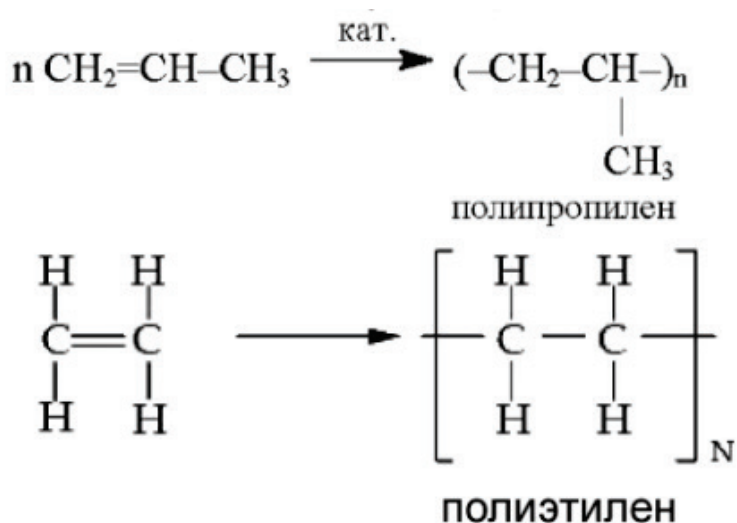


Рис. 10. Схема реакции полимеризации

Реакцию полимеризации можно проводить с участием двух или более различных мономеров, например, бутадиена и стирола, такая реакция будет иметь название сополимеризация.

Примерами сополимеризации являются процессы получения бутадиен-стирольных, бутадиен-нитрильных каучуков. Так, бутадиен-стирольный каучук получают по следующей схеме (рис. 11):

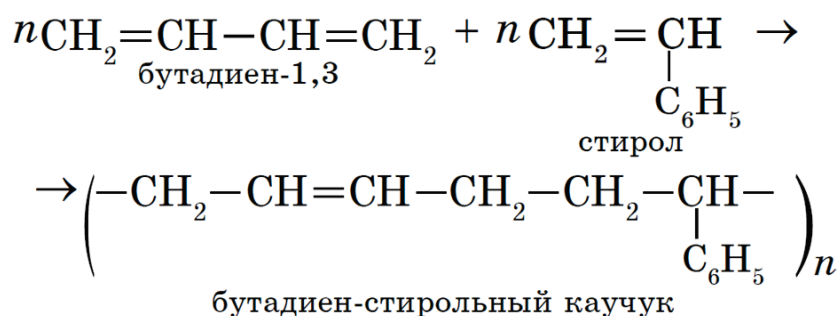


Рис. 11. Получение бутадиен-стирольного каучука

Чтобы началась реакция полимеризации, необходимо «сделать» незначительную часть молекул мономера активными, то есть превратить их в свободные радикалы или в ионы.

В первом случае полимеризация пойдёт по радикальному механизму (радикальная полимеризация), а во втором — по ионному механизму (катионная полимеризация или анионная полимеризация).

Реакция полимеризации включает в себя три основных стадии: зарождение цепи, т. е. образование активных центров (свободных радикалов или ионов), рост цепи и обрыв цепи.

При радикальной полимеризации процесс инициируют свободные радикалы (рис. 12). На первой стадии происходит *зарождение цепи* за счёт образования свободного радикала, который присоединяется к молекуле мономера:



Рис. 12. Схема радикальной полимеризации

В результате образуется новый свободный радикал, который способен последовательно присоединять другие молекулы мономера, вследствие чего происходит рост цепи (рис. 13):

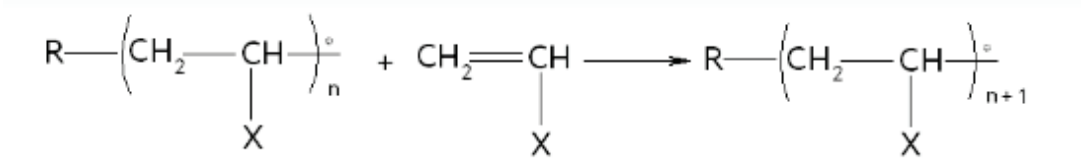


Рис. 13. Рост цепи при радикальной полимеризации

Последняя стадия – обрыв цепи, который происходит либо в результате присоединения к концу цепи свободного радикала, либо при рекомбинации двух цепей.

При ионной полимеризации роль активных центров играют катионы или анионы, поэтому различают катионную и анионную полимеризацию. В зависимости от заряда частицы, которая инициирует процесс присоединения, различают катионную, анионную и радикальную полимеризацию. Основные стадии процесса полимеризации можно рассмотреть на примере радикального механизма.

Поликонденсация – это процесс образования молекул полимеров за счёт взаимодействия между функциональными группами одинаковых или различных молекул мономеров, сопровождающийся выделением побочных низкомолекулярных продуктов (например, воды).

В поликонденсацию могут вступать соединения, содержащие не менее двух функциональных групп, способных к химическому взаимодействию.

В основе реакции поликонденсации большинства синтетических полимеров лежат реакции образования амидов или сложных эфиров. Например, аминокислоты $\text{H}_2\text{N-R-COOH}$, содержащие карбоксильную группу $-\text{COOH}$ и аминогруппу $-\text{NH}_2$, используют для получения полиамидов. Так, для получения капрона, представляющего собой полиамид, используют реакцию поликонденсации ϵ -аминокапроновой кислоты (рис. 14).

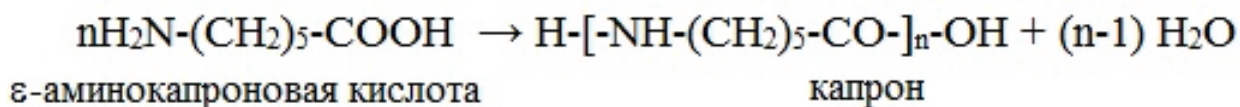


Рис. 14. Реакция поликонденсации ε-аминокапроновой кислоты

Как и в случае полимеризации, в процессах поликонденсации могут участвовать один или несколько разных молекул мономеров. Реакции поликонденсации, в которых участвуют молекулы одного мономера, называют реакциями гомополиконденсации. Например, из молекул моносахаридов (глюкозы) в клетках растений образуются полисахариды, а в промышленности получают синтетическое волокно капрон.

Реакции поликонденсации, в которых участвуют молекулы двух или нескольких разных мономеров, называют реакциями сополиконденсации. В

результате реакции сополиконденсации в живых организмах происходит синтез белковых молекул из разных аминокислот, в промышленности получают полиэтилентерефталат, фенолформальдегидные смолы и др. Получение фенолформальдегидной смолы по реакции поликонденсации протекает по схеме (рис. 15):

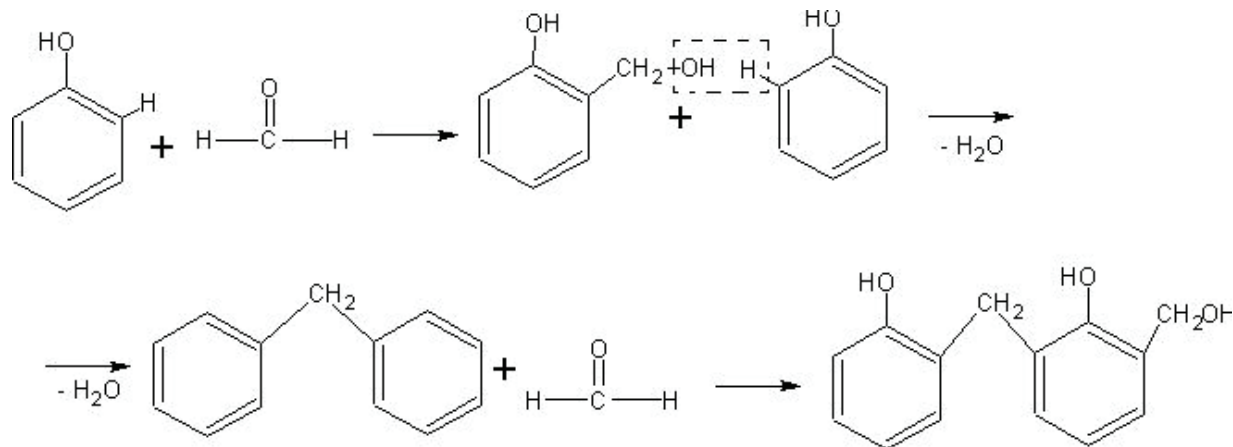


Рис. 15. Получение фенолформальдегидной смолы

По способности сохранять свои свойства после нагревания различают термопластичные и термореактивные полимеры.

Термопластичные полимеры – полимеры, которые могут многократно изменять свою форму при нагревании и последующем охлаждении.

Термопластичные полимеры, как правило, имеют линейную структуру, между отдельными молекулами которых отсутствуют прочные химические связи. Термопластичные полимеры легко размягчаются, не разрушаются при плавлении и выдерживают многократное нагревание и охлаждение. *Их можно использовать для многократной переработки.* К числу термопластичных полимеров относятся полиэтилен, полипропилен, полиметилметакрилат (органическое стекло) и др.

Термореактивные полимеры – полимеры, которые при нагревании изменяют свою форму, но при этом теряют пластичность и становятся твёрдыми.

Термореактивные полимеры имеют сетчатую (сшитую) структуру и характеризующуюся наличием прочных ковалентных связей между отдельными макромолекулами. Термореактивные полимеры, в отличие от термопластичных, при нагревании разлагаются. При этом происходит необратимое изменение или даже разрушение их структуры. *Эти пластмассы нельзя использовать для многократной переработки.* К числу термореактивных полимеров относятся фенолформальдегидные смолы (получают путём поликонденсации формальдегида с фенолом), аминопласты (получают путём поликонденсации формальдегида с мочевиной), эбонит.

2.2. СВОЙСТВА И ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРОВ

Для полимеров характерны некоторые общие специфические свойства. Полимеры не имеют определённой температуры плавления, так как содержат макромолекулы различной массы, и при нагревании они постепенно размягчаются. Многие полимеры обладают низкой растворимостью, сетчатые полимеры вообще нерастворимы, а лишь набухают за счёт поглощения растворителя. Растворы полимеров обладают высокой вязкостью при малой концентрации растворённого вещества.

Полимеры обладают особыми механическими свойствами, к которым относятся:

- эластичность — способность к высоким обратимым деформациям при относительно небольшой нагрузке, что особенно характерно для каучуков;
- малая хрупкость стеклообразных и кристаллических полимеров, например, органического стекла;
- способность макромолекул к ориентации под действием направленного механического поля, что используется при изготовлении волокон и пленок.

Ещё одна особенность полимеров — их способность к старению, т. е. к потере характерных свойств. При старении полимеры могут размягчаться, но часто, наоборот, происходит повышение их твёрдости и хрупкости и потеря эластичности. Для замедления процесса старения в полимеры добавляют стабилизаторы — различные органические вещества, ослабляющие действия факторов, способствующих старению.

Полимеры могут существовать в кристаллическом и аморфном состояниях (рис. 16). Необходимое условие кристаллизации — регулярность достаточно длинных участков макромолекулы. В кристаллических полимерах возможно возникновение разнообразных надмолекулярных структур: фибрилл, сферолитов, монокристаллов, тип которых во многом определяет свойства полимерного материала. Надмолекулярные структуры в незакристаллизованных (аморфных) полимерах менее выражены, чем в кристаллических.

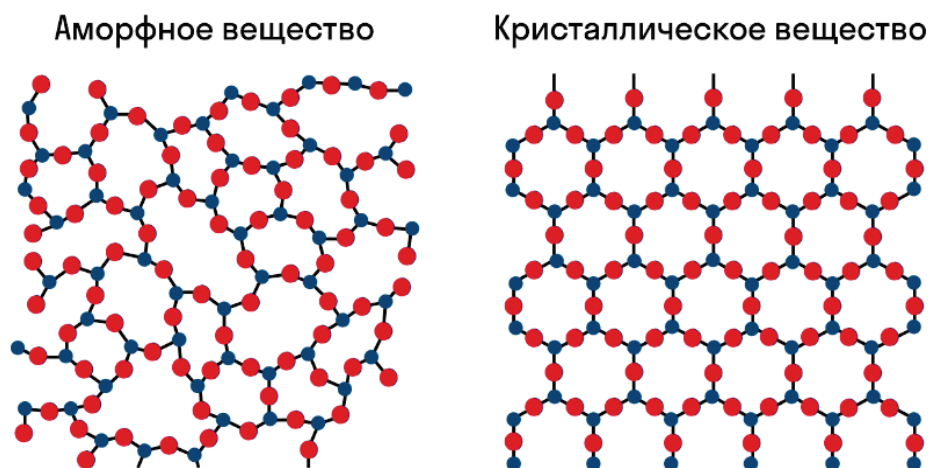


Рис. 16. Аморфное и кристаллическое состояние полимеров

Целлюлоза – полимер с очень жесткими цепями, соединенными межмолекулярными водородными связями, вообще не может существовать в высокоэластичном состоянии до температуры ее разложения. Большие различия в свойствах полимеров могут наблюдаться даже в том случае, если различия в строении макромолекул на первый взгляд и невелики. Так, стереорегулярный полистирол – кристаллическое вещество с температурой плавления около 235 °С, а нестереорегулярный вообще не способен кристаллизоваться и размягчается при температуре около 80 °С.

Незакристаллизованные полимеры могут находиться в трех физических состояниях: стеклообразном, высокоэластичном и вязко-текучем. Полимеры с низкой (ниже комнатной) температурой перехода из стеклообразного в высокоэластичное состояние называются эластомерами, с высокой – пластиками. В зависимости от химического состава, строения и взаимного расположения макромолекул свойства полимеров могут меняться в очень широких пределах. Так, 1,4-цисполибутадиен, построенный из гибких углеводородных цепей, при температуре около 20 °С – эластичный материал, который при температуре –60 °С переходит в стеклообразное состояние; полиметилметакрилат, построенный из более жестких цепей, при температуре около 20 °С – твердый стеклообразный продукт, переходящий в высокоэластичное состояние лишь при 100 °С.

Линейные полимеры обладают специфическим комплексом физико-химических и механических свойств. Важнейшие из этих свойств:

- способность образовывать высокопрочные анизотропные высокоориентированные волокна и пленки;
- способность к большим, длительно развивающимся обратимым деформациям;
- способность в высокоэластичном состоянии набухать перед растворением;
- высокая вязкость растворов.

Этот комплекс свойств обусловлен высокой молекулярной массой, цепным строением, а также гибкостью макромолекул. При переходе от линейных цепей к разветвленным, редким трехмерным сеткам и, наконец, к густым сетчатым структурам этот комплекс свойств становится всё менее выраженным. Сильно сшитые полимеры нерастворимы, неплавки и неспособны к высокоэластичным деформациям.

Полимеры могут вступать в следующие основные типы реакций: образование химических связей между макромолекулами (так называемое сшивание), например, при вулканизации каучуков, дублении кожи; распад макромолекул на отдельные, более короткие фрагменты, реакции боковых функциональных групп полимеров с низкомолекулярными веществами, не затрагивающие основную цепь (так называемые полимераналогичные превращения); внутримолекулярные реакции, протекающие между функциональными группами одной макромолекулы, например, внутримолекулярная циклизация. Сшивание часто протекает одновременно с деструкцией.

Примером полимераналогичных превращений может служить омыление поливинилацетата, приводящее к образованию поливинилового спирта. Скорость реакций полимеров с низкомолекулярными веществами часто лимитируется скоростью диффузии последних в фазу полимера. Наиболее явно это проявляется в случае сшитых полимеров. Скорость взаимодействия макромолекул с низкомолекулярными веществами часто существенно зависит от природы и расположения соседних звеньев относительно реагирующего звена. Это же относится и к внутримолекулярным реакциям между функциональными группами, принадлежащими одной цепи.

Некоторые свойства полимеров, например, растворимость, способность к вязкому течению, стабильность, очень чувствительны к действию небольших количеств примесей или добавок, реагирующих с макромолекулами. Так, чтобы превратить линейный полимер из растворимого в полностью нерастворимый, достаточно образовать на одну макромолекулу 1-2 поперечные связи.

Важнейшие характеристики полимеров – химический состав, молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение, степень разветвленности и гибкости макромолекул, стереорегулярность и другие. Свойства полимеров существенно зависят от этих характеристик.

ГЛАВА 3. ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ

3.1. КОМПАУНДИРОВАНИЕ

Полимеры в чистом виде, полученные с промышленных предприятий после их выделения и очистки, называются «первичными» полимерами или «первичными» смолами. За исключением некоторых полимеров, таких, как полистирол, полиэтилен, полипропилен, первичные полимеры обычно не пригодны для прямой переработки. Первичный поливинилхлорид, например, является материалом рогоподобной фактуры и не может быть сформован без предварительного смягчения путем добавления пластификатора. Аналогично этому для формования натурального каучука требуется введение в него вулканизирующего агента. Большинство полимеров защищают от термической, окислительной и фотодеструкции введением в них подходящих стабилизаторов. Добавление в полимер красителей и пигментов перед формованием позволяет получить изделия самых различных цветов. Для уменьшения трения и улучшения течения полимера внутри перерабатывающего оборудования в большинство полимеров добавляют смазочные материалы и вещества для улучшения технологических свойств. Наполнители же в полимер обычно добавляют для придания им специальных свойств и уменьшения стоимости конечного продукта.

Процесс, включающий в себя введение таких ингредиентов, как пластификаторы, вулканизирующие агенты, отвердители, стабилизаторы, наполнители, красители, пламегасители и смазочные вещества, в первичный полимер, называют «компаундированием», а смеси полимеров с этими добавками – «компаундами».

Первичные пластические полимеры, такие как полистирол, полиэтилен, полиметилметакрилат и поливинилхлорид, обычно находятся в виде сыпучих мелких порошков. Ингредиенты в виде мелкого порошка или жидкости смешивают с порошкообразным первичным полимером с использованием планетарных миксеров, V-смесителей, мешалок с ленточной винтовой лопастью, Z-миксеров или опрокидывателей. Смешение можно проводить или при комнатной, или при повышенной температуре, которая, однако, должна быть намного ниже температуры размягчения полимера. Жидкие форполимеры смешивают с использованием простых высокоскоростных мешалок.

Первичные эластомерные полимеры, такие как натуральный каучук, бутадиенстирольный каучук или нитрильный каучук, получают в виде крошки, спрессованной в толстые пластины, называемые «кипами». Они, как правило, смешаны с вулканизирующими агентами, катализаторами, наполнителями, антиоксидантами и смазочными материалами. Поскольку эластомеры не являются сыпучими порошками, как первичные пластические материалы, их нельзя смешивать с названными выше ингредиентами, используя методы, применяемые для первичных пластиков. Смешение первичных пластических полимеров с другими компонентами компаунда достигается перемешиванием,

тогда как получение компаунда первичных эластомеров включает в себя вальцевание крошки в пластичные листы и последующее введение в полимер требуемых ингредиентов. Компаундирование эластомеров проводят или на двухвальковой каучуковой мельнице, или на смесителе Бенбери с внутренним смешением. Эластомеры в виде латекса или низкомолекулярных жидких смол могут быть смешаны простым перемешиванием с использованием высокоскоростных мешалок. В случае волокнообразующих полимеров компаундирование не проводят. Такие компоненты, как смазочные вещества, стабилизаторы и наполнители, обычно напрямую вводят в расплав или раствор полимера непосредственно перед прядением нити.

3.2. ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ

Тот факт, что полимерные материалы используют в самых различных формах, таких как стержни, трубы, листы, пенопласты, покрытия или адгезивы, а также как прессованные изделия, подразумевает наличие разнообразных способов переработки полимерных компаундов в конечные продукты. Большинство полимерных изделий получено либо формованием, либо обработкой, либо отливкой жидких форполимеров в форме с последующим отверждением или сшиванием. Волокна получают в процессе прядения.

Процесс формования можно сравнить, например, с лепкой какой-либо фигуры из глины, а процесс обработки — с вырезанием той же фигуры из куса мыла. В процессе формования компаунд в виде порошка, чешуек или гранул помещают в пресс-форму и подвергают воздействию температуры и давления, в результате чего образуется конечный продукт. В процессе обработки получают изделия в виде простых форм, таких как листы, стержни или трубы, используя штапелирование, штамповку, склейку и сварку.

Прежде чем перейти к обсуждению разнообразных методов переработки полимеров, напомним, что полимерные материалы могут быть термопластичными или термореактивными (термоотверждающимися). После формования термопластичных материалов под действием температуры и давления перед освобождением из пресс-формы их следует охлаждать ниже температуры размягчения полимера, так как в противном случае они теряют форму. В случае термореактивных материалов такой необходимости нет, поскольку после однократного совместного воздействия температуры и давления изделие сохраняет приобретенную форму даже при его освобождении из пресс-формы при высокой температуре.

3.3. КАЛАНДРОВАНИЕ

Процесс каландрования обычно применяют для производства непрерывных пленок и листов (рис. 17). Основной частью аппарата для каландрования является комплект гладко отполированных металлических валков, вращающихся в противоположных направлениях, и устройство для точного регулирования зазора между ними. Зазор между валками определяет

толщину каландрованного листа. Полимерный компаунд подается на горячие валки, а лист, поступающий с этих валков, охлаждается при прохождении через холодные валки. На последнем этапе листы сматываются в рулоны. Однако если вместо листов требуется получить тонкие полимерные пленки, применяют серию валков с постепенно уменьшающимся зазором между ними. Обычно в листы каландруют такие полимеры, как поливинилхлорид, полиэтилен, каучук и сополимер бутадиена, стирола и акрилонитрила.

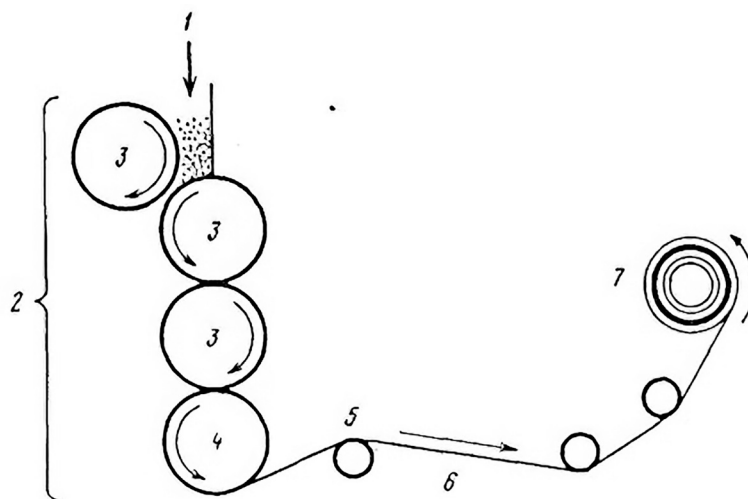


Рис. 17. Схема аппарата для каландрования:
 1 – полимерный компаунд; 2 – каландровочные валки: 3 – горячие;
 4 – холодный; 5 – каландрованный лист; 6 – направляющие валки;
 7 – сматывающее устройство

При использовании в каландровочной машине профилированных валков можно получать тисненные листы различных рисунков. Различные декоративные эффекты, такие как имитация под мрамор, могут быть достигнуты путем введения в каландр смеси компаундов различных цветов. Технология обработки под мрамор обычно используется в производстве плиток для пола из поливинилхлорида.

3.4. ЛИТЬЕ

Литье в форме. Это сравнительно недорогой процесс, который состоит в переработке жидкого форполимера в твердые изделия требуемой формы (рис. 18). Этим методом могут быть получены листы, трубы, стержни и т.п. изделия ограниченной длины. В этом случае форполимер, смешанный в соответствующих пропорциях с отвердителем и другими ингредиентами, выливают в чашку Петри, которая и служит формой. Затем чашку Петри помещают на несколько часов в печь, нагретую до необходимой температуры, до полного завершения реакции отверждения. После охлаждения до комнатной температуры твердый продукт вынимают из формы. Твердое тело, отлитое таким образом, будет иметь форму внутреннего рельефа чашки Петри.

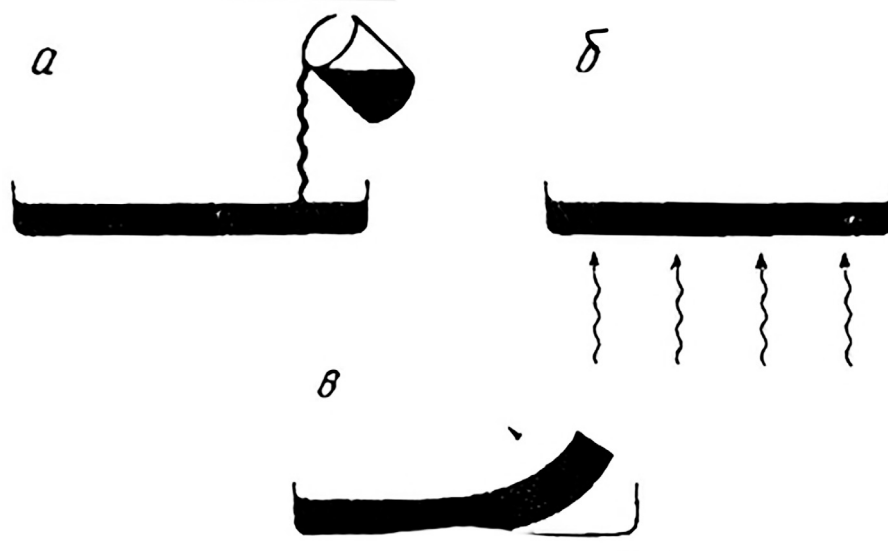


Рис. 18. Простейшее изображение процесса литья в форме:
 а – наполнение чашки Петри форполимером и отвердителем;
 б – нагревание в печи; в – извлечение из формы остывшего продукта

Если вместо чашки Петри использовать цилиндрическую стеклянную трубу, закрытую с одного конца, можно получить изделие в виде цилиндрического стержня. Кроме того, вместо форполимера и отвердителя в форме можно вылить смесь мономера, катализатора и других ингредиентов, нагретую до температуры полимеризации. Полимеризация в этом случае будет протекать внутри формы до образования твердого продукта. Для литья в форме подходят акрилы, эпоксидаы, полиэфирьы, фенолы и уретаны.

Формы для литья изготавливают из алебастра, свинца или стекла. В процессе отверждения происходит усадка полимерного блока, что облегчает его освобождение из формы.

Ротационное литье. Полые изделия, такие как мячи и куклы, получают в процессе, называемом «ротационное литье» (рис. 19). Компаунд термопластического материала в виде мелкого порошка помещают в полую форму. Используемый аппарат имеет специальное приспособление для одновременного вращения формы вокруг первичной и вторичной осей. Форму закрывают, нагревают и вращают. Это приводит к однородному распределению расплавленного пластика по всей внутренней поверхности полой формы. Затем вращающуюся форму охлаждают холодной водой. При охлаждении расплавленный пластический материал, однородно распределенный по внутренней поверхности формы, затвердевает. Теперь форму можно открыть и вынуть конечное изделие.

Также в форму может быть загружена жидкая смесь термореактивного форполимера с отвердителем. Отверждение в этом случае будет происходить при вращении под действием повышенной температуры.

Ротационным литьем производят изделия из поливинилхлорида, такие как галоши, полые шары или головы для кукол. Отверждение поливинилхлорида осуществляется путем физического гелеобразования между поливинилхлоридом и жидким пластификатором при температурах $150\div 200^{\circ}\text{C}$. Мелкие частицы поливинилхлорида однородно диспергированы в жидком пластификаторе вместе со стабилизаторами и красителями, образуя, таким образом, вещество со сравнительно низкой вязкостью. Этот пастообразный материал, называемый «пластизоль», загружают в форму и откачивают из нее воздух. Затем форму начинают вращать и нагревать до требуемой температуры, что приводит к гелеобразованию поливинилхлорида. Толщина стенок образующегося продукта определяется временем гелеобразования.

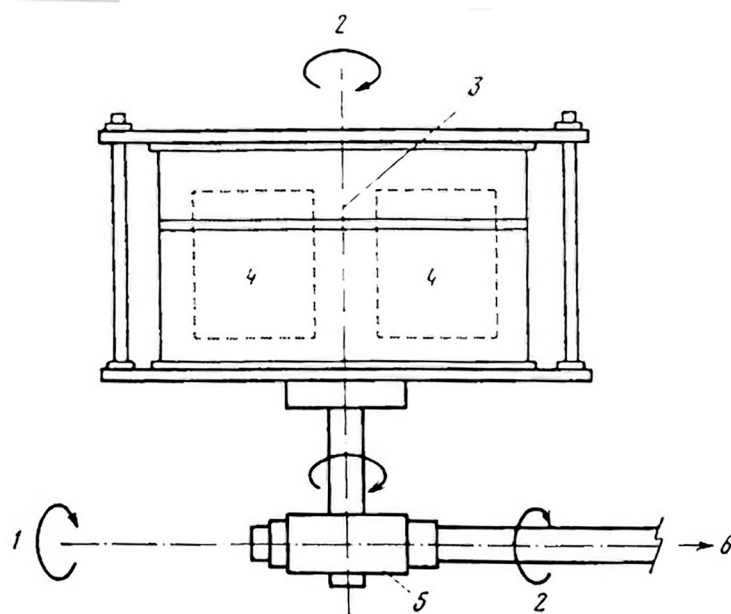


Рис. 19. Схема процесса «ротационного литья»

В процессе ротационного литья полые формы, наполненные полимерным материалом, одновременно вращают вокруг первичной и вторичной осей:

1 – первичная ось; 2 – вторичная ось; 3 – деталь разъемной формы;
4 – полости формы; 5 – кожух зубчатой передачи; 6 – к мотору

После достижения требуемой толщины стенок избыток пластизоля удаляется для проведения повторного цикла. Для окончательной гомогенизации смеси частиц поливинилхлорида с пластификатором гелеобразный продукт внутри формы нагревают. Конечный продукт вынимают из формы после его охлаждения струей воды. Метод ротационного литья с использованием жидкого материала известен как метод «формования полых изделий заливкой и вращением формы».

Литье под давлением. Наиболее удобным процессом для производства изделий из термопластичных полимеров является процесс литья под давлением. Несмотря на то, что стоимость оборудования в этом процессе достаточно

высока, его несомненным достоинством является высокая производительность. В этом процессе дозированное количество расплавленного термопластичного полимера впрыскивается под давлением в сравнительно холодную пресс-форму, где и происходит его затвердевание в виде конечного продукта.

Процесс состоит из подачи компаундированного пластического материала в виде гранул, таблеток или порошка из бункера через определенные промежутки времени в нагретый горизонтальный цилиндр, где и происходит его размягчение. Гидравлический поршень обеспечивает давление, необходимое для того, чтобы протолкнуть расплавленный материал по цилиндру в форму, расположенную на его конце. При движении полимерной массы вдоль горячей зоны цилиндра устройство, называемое «торпедой», способствует однородному распределению пластического материала по внутренним стенкам горячего цилиндра, обеспечивая, таким образом, равномерное распределение тепла по всему объему. Затем расплавленный пластический материал впрыскивают через литьевое отверстие в гнездо пресс-формы.

В простейшем виде пресс-форма представляет собой систему из двух частей: одна из частей движущаяся, другая — стационарная. Стационарная часть пресс-формы фиксируется на конце цилиндра, а подвижная снимается и надевается на нее.

При помощи специального механического устройства пресс-форма плотно закрывается, и в это время происходит впрыскивание расплавленного пластического материала под давлением 1500 кг/см^2 . Закрывающее механическое устройство должно быть сделано таким образом, чтобы выдерживать высокие рабочие давления. Равномерное течение расплавленного материала во внутренних областях пресс-формы обеспечивается ее предварительным нагревом до определенной температуры. Обычно эта температура несколько ниже температуры размягчения прессуемого пластического материала. После заполнения формы расплавленным полимером ее охлаждают циркулирующей холодной водой, а затем открывают для извлечения готового изделия. Весь этот цикл может быть повторен многократно как в ручном, так и в автоматическом режиме.

Отливка пленок. Метод отливки используют также и для производства полимерных пленок (рис. 20). В этом случае раствор полимера соответствующей концентрации постепенно выливают на движущийся с постоянной скоростью металлический пояс, на поверхности которого и происходит образование непрерывного слоя полимерного раствора.

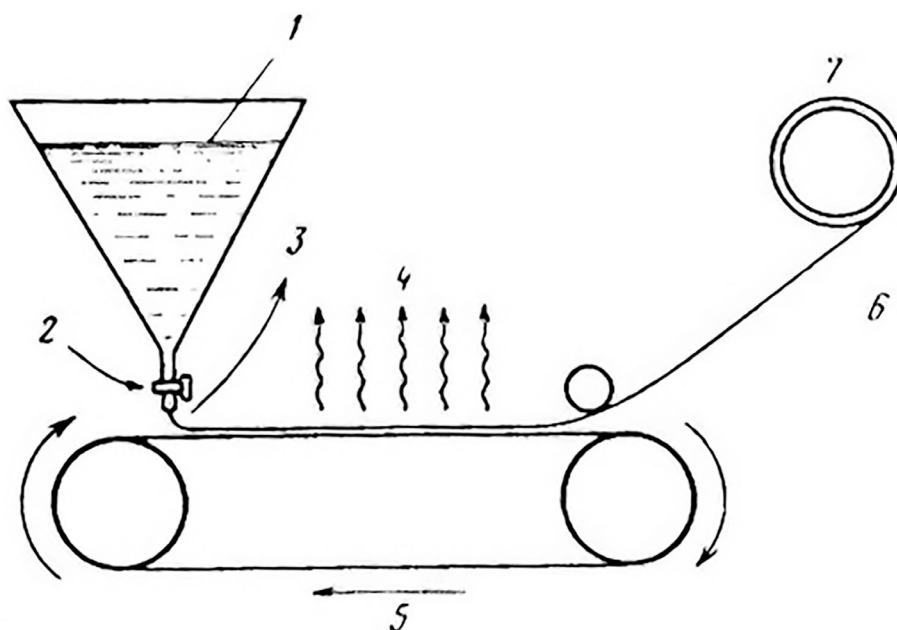


Рис. 20. Схема процесса отливки пленок:

1 – раствор полимера; 2 – распределительный клапан; 3 – раствор полимера растекается с образованием пленки; 4 – растворитель испаряется; 5 – бесконечный металлический пояс; 6 – непрерывная полимерная пленка; 7 – сматывающая катушка

При испарении растворителя в контролируемом режиме на поверхности металлического пояса происходит образование тонкой полимерной пленки. После этого пленка снимается простым отслаиванием. Этим способом получают большинство промышленных целлофановых листов и фотографических пленок.

3.5. ПРЯМОЕ ПРЕССОВАНИЕ

Метод прямого прессования широко используется для производства изделий из термореактивных материалов. Форма состоит из двух частей: верхней и нижней, или из пуансона (позитивная форма) и матрицы (негативная форма). В нижней части пресс-формы имеется выемка, а в верхней – выступ. Зазор между выступом верхней части и выемкой нижней части в закрытой пресс-форме и определяет конечный вид прессуемого изделия (рис. 21).

В процессе прямого прессования термореактивный материал подвергается однократному воздействию температуры и давления. Применение гидравлического пресса с нагреваемыми пластинами позволяет получить желаемый результат.

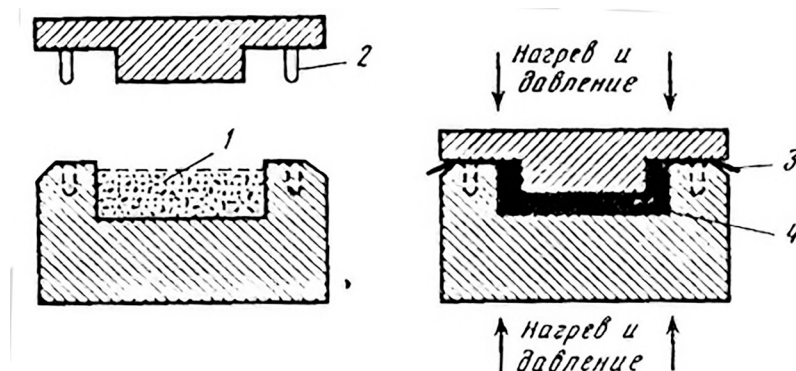


Рис. 21. Схематическое изображение пресс-формы, используемой в процессе прямого формования:

1 – полость формы, наполненная термореактивным материалом;
2 – направляющие шипы; 3 – заусенец; 4 – сформованное изделие

Температура и давление при прессовании могут достигать 200 °С и 70 кг/см² соответственно. Рабочие температура и давление определяются реологическими, термическими и другими свойствами прессуемого пластического материала. Выемка пресс-формы полностью заполняется полимерным компаундом. Когда под давлением пресс-форма закрывается, материал внутри нее сдавливается и прессуется в требуемую форму. Избыточный материал вытесняется из пресс-формы в виде тонкой пленки, которую называют «заусенец». Под действием температуры прессуемая масса отвердевает. Для освобождения конечного продукта из пресс-формы охлаждения не требуется (рис. 22).

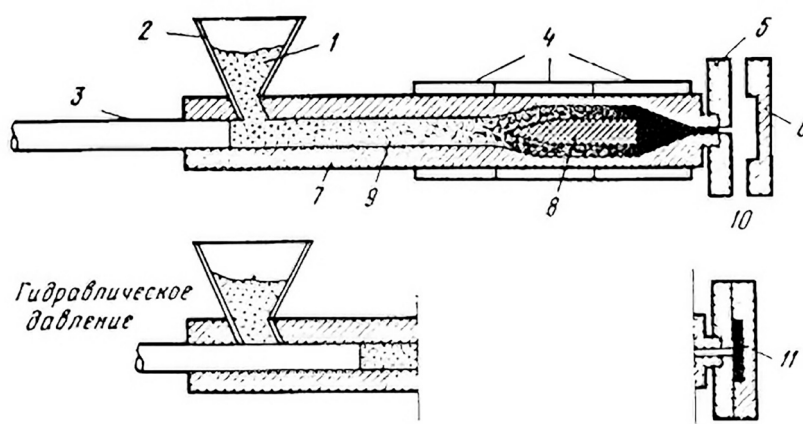


Рис. 22. Схематическое изображение процесса литья под давлением:

1 – компаундированный пластический материал; 2 – загрузочная воронка; 3 – поршень; 4 – электрический нагревательный элемент;
5 – стационарная часть формы; 6 – подвижная часть формы; 7 – основной цилиндр; 8 – торпеда; 9 – размягченный пластический материал;
10 – пресс-форма; 11 – изделие, сформованное методом литья под давлением

3.6. ФОРМОВАНИЕ

Пневмоформование. Большое количество полых пластиковых изделий производят методом пневмоформования: канистры, мягкие бутылки для напитков и пр. Пневмоформованию могут быть подвергнуты следующие термопластичные материалы: полиэтилен, поликарбонат, поливинилхлорид, полистирол, нейлон, полипропилен, акрилы, акрилонитрил, акрилонитрил-бутадиенстирольный полимер, однако по ежегодному потреблению первое место занимает полиэтилен высокой плотности.

Пневмоформование ведет свое происхождение от стеклодувной промышленности.

Горячую размягченную термопластичную трубку, называемую «заготовкой», помещают внутрь полрой формы, состоящей из двух частей. Когда форма закрыта, обе ее половины зажимают один конец заготовки и иглу для подачи воздуха, расположенную на другом конце трубки (рис. 23).

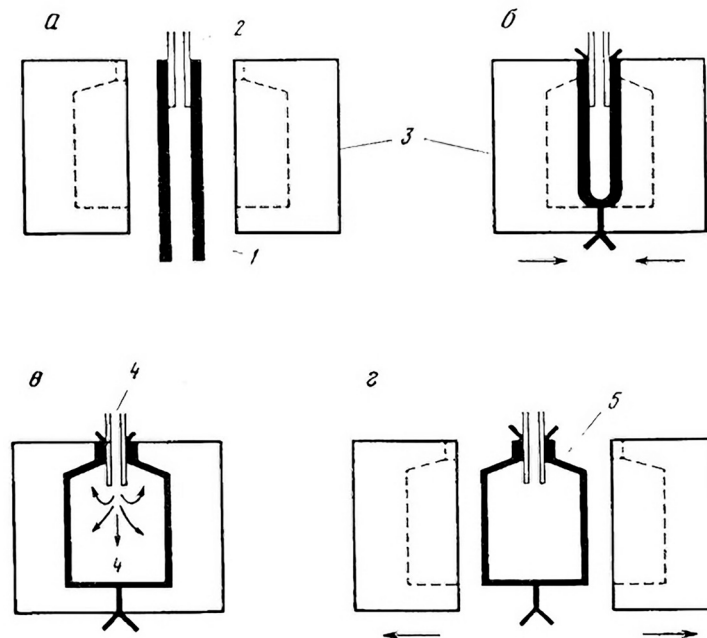


Рис. 23. Схематическая диаграмма, объясняющая стадии процесса пневмоформования:

а – заготовка, помещенная в открытую пресс-форму; б – закрытая пресс-форма; в – вдувание воздуха в пресс-форму; г – открывание пресс-формы:
1 – заготовка; 2 – игла для подачи воздуха; 3 – пресс-форма; 4 – воздух;
5 – изделие, изготовленное методом пневмоформования

Под действием давления, подаваемого из компрессора через иглу, горячая заготовка раздувается как шар до плотного соприкосновения с относительно холодной внутренней поверхностью формы. Затем форму охлаждают, открывают и вынимают готовое твердое термопластичное изделие.

Заготовка для пневмоформования может быть получена методом литья под давлением или экструзии, и в зависимости от этого метод называют

соответственно литьем под давлением с раздувкой или пневмоформованием с экструзией.

Формование листовых термопластов. Формование листовых термопластов является чрезвычайно важным процессом для производства трехмерных изделий из пластиков. Этим методом из листов акрилонитрилбутадиенстирола получают даже такие крупные изделия, как корпуса подводных лодок.

Схема этого процесса такова. Термопластичный лист нагревают до температуры его размягчения. Затем пуансон впрессовывает горячий гибкий лист в матрицу металлической пресс-формы (рис. 25), при этом лист принимает определенную форму. При охлаждении сформованное изделие затвердевает и извлекается из пресс-формы.

В модифицированном методе под действием вакуума горячий лист засасывается в полость матрицы и принимает требуемую форму (рис. 26). Этот метод называется методом вакуумного формования.

3.7. ЭКСТРУЗИЯ

Экструзия является одним из самых дешевых методов производства широко распространенных пластических изделий, таких, как пленки, волокна, трубы, листы, стержни, шланги и ремни, причем профиль этих изделий задается формой выходного отверстия головки экструдера. Расплавленный пластик при определенных условиях выдавливают через выходное отверстие головки экструдера, что и придает желаемый профиль экструдату. Схема простейшей экструзионной машины показана на рис. 24.

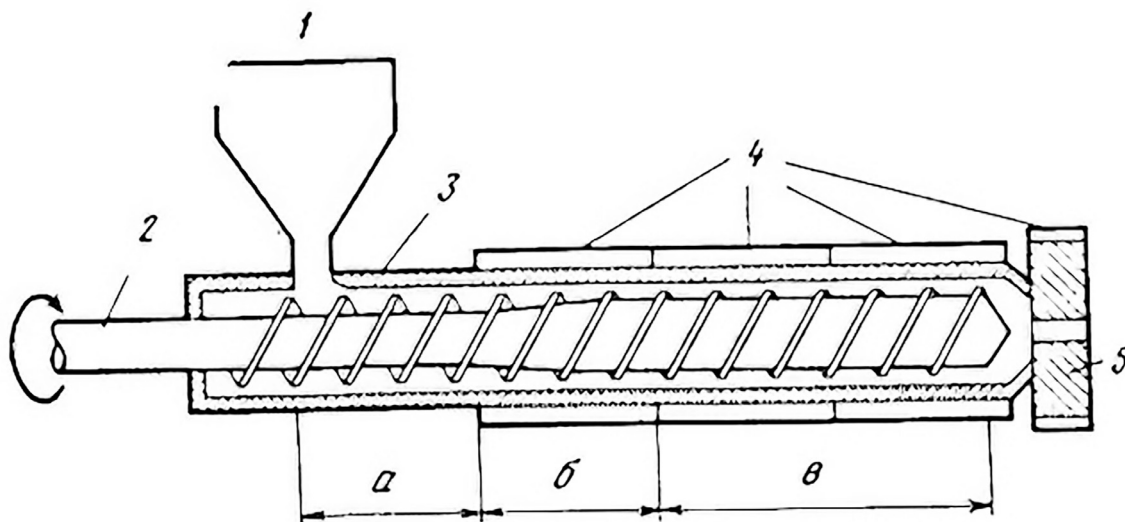


Рис 24. Схематическое изображение простейшей экструзионной машины:

1 – загрузочная воронка; 2 – шнек; 3 – основной цилиндр;
4 – нагревательные элементы; 5 – выходное отверстие головки экструдера,
a – зона загрузки; б – зона сжатия; в – зона гомогенизации

В этой машине порошок или гранулы компаундированного пластического материала загружают из бункера в цилиндр с электрическим обогревом для размягчения полимера. Спиралевидный вращающийся шнек обеспечивает движение горячей пластической массы по цилиндру. Поскольку при движении полимерной массы между вращающимся шнеком и цилиндром возникает трение, это приводит к выделению тепла и, следовательно, к повышению температуры перерабатываемого полимера. В процессе этого движения от бункера к выходному отверстию головки экструдера пластическая масса переходит три четко разделенные зоны: зону загрузки (а), зону сжатия (б) и зону гомогенизации (в) (рис. 25).

Каждая из этих зон вносит свой вклад в процесс экструзии. Зона загрузки, например, принимает полимерную массу из бункера и направляет ее в зону сжатия, эта операция проходит без нагревания.

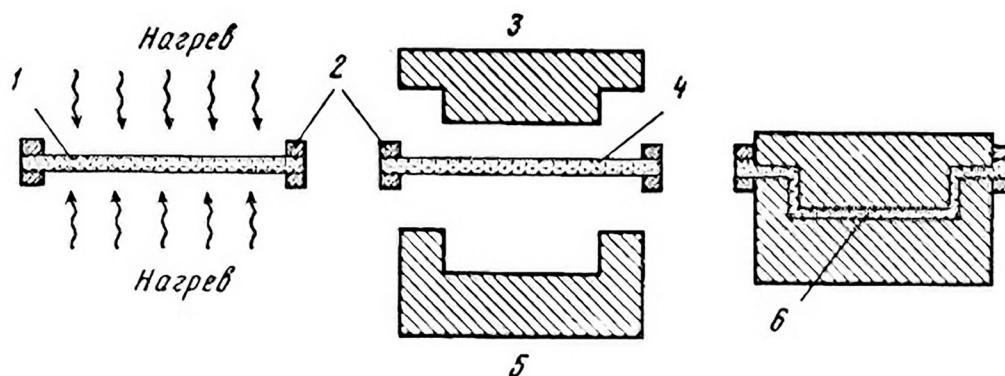


Рис. 25. Схема процесса формирования листовых термопластов:

1 – лист термопластического материала; 2 – зажим; 3 – пуансон;
4 – размягченный нагревом лист; 5 – матрица; 6 – изделие, полученное
методом формирования листовых термопластов

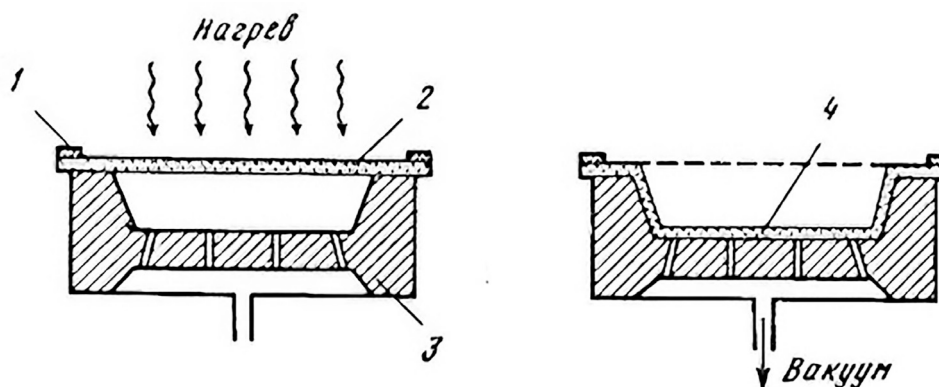


Рис. 26. Схема процесса вакуумного формирования термопластов:

1 – зажим; 2 – лист термопласта; 3 – пресс-форма; 4 – изделие,
полученное методом вакуумного формирования термопластов

В зоне сжатия нагревательные элементы обеспечивают плавление порошкообразной загрузки, а вращающийся шнек сдавливает ее. Затем пастообразный расплавленный пластический материал поступает в зону гомогенизации, где и приобретает постоянную скорость течения, обусловленную винтовой нарезкой шнека.

Под действием давления, создаваемого в этой части экструдера, расплав полимера подается на выходное отверстие головки экструдера и выходит из него с желаемым профилем. Из-за высокой вязкости некоторых полимеров иногда требуется наличие еще одной зоны, называемой рабочей, где полимер подвергается воздействию высоких сдвиговых нагрузок для повышения эффективности смешения (рис. 26). Экструдированный материал требуемого профиля выходит из экструдера в сильно нагретом состоянии (его температура составляет от 125 до 350°C), и для сохранения формы требуется его быстрое охлаждение. Экструдат поступает на конвейерную ленту, проходящую через чан с холодной водой, и затвердевает. Для охлаждения экструдата также применяют обдувку холодным воздухом и орошение холодной водой. Сформованный продукт в дальнейшем или разрезается, или сматывается в катушки.

Процесс экструзии используют также для покрытия проволок и кабелей поливинилхлоридом или каучуком, а стержнеобразных металлических прутьев – подходящими термопластичными материалами.

3.8. ВСПЕНИВАНИЕ

Вспенивание является простым методом получения пено- и губкообразных материалов. Особые свойства этого класса материалов: амортизирующая способность, легкий вес, низкая теплопроводность – делают их весьма привлекательными для использования в различных целях. Обычными вспенивающимися полимерами являются полиуретаны, полистирол, полиэтилен, полипропилен, силиконы, эпоксиды, ПВХ и пр. Вспененная структура состоит из изолированных (закрытых) или взаимопроникающих (открытых) пустот. В первом случае, когда пустоты закрыты, они могут заключать в себе газы. Оба типа структур схематически представлены на рис. 27.

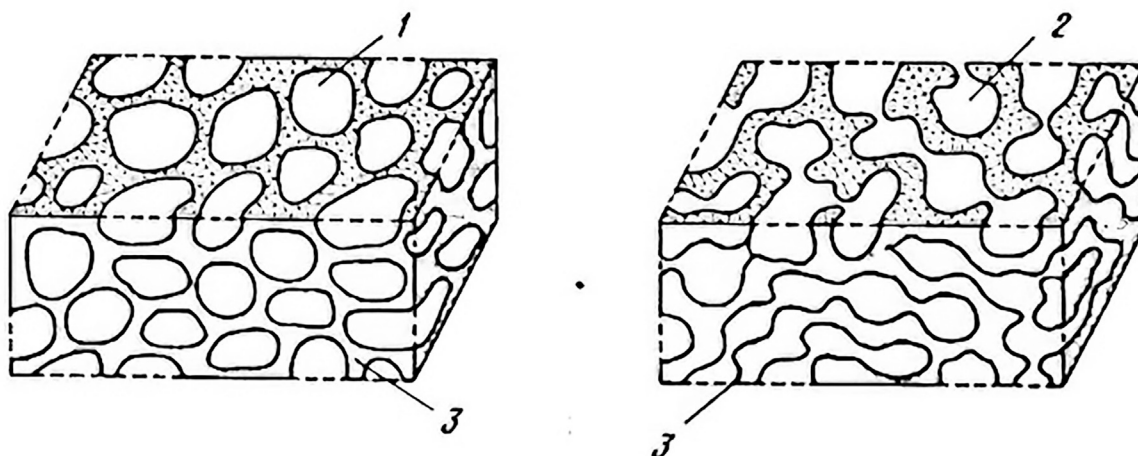


Рис. 27. Схематическое изображение ячеистых структур открытого и закрытого типов, образующихся в процессе вспенивания:
 1 – дискретные (закрытые) ячейки; 2 – взаимопроникающие (открытые) ячейки; 3 – стенки ячеек

Существует несколько методов для производства вспененных или ячеистых пластиков. Один из них заключается в том, что через расплавленный компаунд продувают воздух или азот до его полного вспенивания. Процесс вспенивания облегчается при добавлении поверхностно-активных агентов. По достижении требуемой степени вспенивания матрицу охлаждают до комнатной температуры. В этом случае термопластичный материал затвердевает во вспененном состоянии. Термореактивные жидкие форполимеры могут быть вспенены в холодном состоянии, а затем нагреты до полного их отверждения. Обычно вспенивание достигается добавлением в полимерную массу пено- или газообразователей. Такими агентами являются низкомолекулярные растворители или определенные химические соединения. Процесс кипения таких растворителей, как н-пентан и н-гексан, при температурах отверждения полимерных материалов сопровождается интенсивным процессом парообразования. С другой стороны, некоторые химические соединения при этих температурах могут разлагаться с выделением инертных газов. Так, азобис-изобутиронитрил термически разлагается, освобождая при этом большой объем азота CO_2 , выделяющийся в полимерную матрицу в результате протекания реакции между изоцианатом и водой, также используется для производства вспененных материалов, например, пены полиуретана:



Поскольку полиуретаны получают по реакции полиола с диизоцианатом, то для вспенивания продукта реакции необходимо добавление дополнительных небольших количеств диизоцианата и воды.

Итак, большое количество паров или газов, выделяемых пено- и газообразователями, приводит к вспениванию полимерной матрицы. Полимерную матрицу во вспененном состоянии охлаждают до температур ниже температуры размягчения полимера (в случае термопластичных материалов) или подвергают реакции отверждения или сшивания (в случае термореактивных материалов), в результате матрица приобретает жесткость, необходимую для сохранения вспененной структуры. Этот процесс называется процессом «стабилизации пены». Если матрицу не охладить ниже температуры размягчения или не сшивать, наполняющие ее газы покидают систему пор, и пена коллапсирует.

Пенопласты могут быть получены в гибкой, жесткой и полужесткой формах. Для того чтобы получить изделия из пенопласта напрямую, вспенивание следует проводить непосредственно внутри пресс-формы. Пенопластовые листы и стержни также могут быть использованы для производства различных изделий. В зависимости от природы полимера и степени вспенивания плотность пенопластов может составлять от 20 до 1000 кг/см³. Использование пенопластов весьма многообразно. Например, автомобильная промышленность использует большие количества пенопластов из ПВХ и полиуретана для обивки. Большую роль эти материалы играют и при изготовлении мебели. Жесткие полистирольные пенопласты широко используются для упаковки и теплоизоляции зданий. Пенорезины и пенополиуретаны используют для набивки матрасов и пр. Жесткие пенополиуретаны также применяются для теплоизоляции зданий и для изготовления протезов.

3.9. АРМИРОВАНИЕ

При армировании пластической матрицы высокопрочным волокном получают системы, называемые «армированные волокном пластики» (АВП). АВП обладают весьма ценными свойствами: их отличает высокое отношение прочности к весу, значительная коррозионная стойкость и простота изготовления. Методом армирования волокнами удастся получать широкий круг изделий. Например, конструкторов, создателей космических кораблей при создании искусственных спутников в АВП прежде всего привлекает поразительно высокое отношение прочности к весу. Красивый внешний вид, небольшой вес и коррозионная стойкость позволяют использовать АВП для обшивки морских судов. Кроме того, АВП используют даже в качестве материала для танков, в которых хранят кислоты.

Остановимся теперь подробнее на химическом составе и физической природе этих необычных материалов. Как было отмечено выше, они представляют собой полимерный материал, специальные свойства которого обусловлены введением в него армирующих волокон. Основными материалами, из которых изготавливают армирующие волокна (как мелконарезанные, так и длинные), являются стекло, графит, алюминий, углерод, бор и бериллий.

Самые последние достижения в этой области связаны с использованием в качестве армирующих волокон полностью ароматического полиамида, что обеспечивает более чем 50 %-ное уменьшение веса по сравнению с армированными пластиками на основе традиционных волокон. Для армирования также используются и натуральные волокна, такие как асбест и пр. Выбор армирующего волокна прежде всего определяется требованиями, предъявляемыми к конечному продукту. Однако стеклянные волокна остаются и по сей день широко используемыми, и до сих пор вносят основной вклад в промышленное производство АВП. Наиболее привлекательными свойствами стеклянных волокон являются низкий коэффициент термического расширения, высокая стабильность размеров, низкая стоимость производства, высокая прочность при растяжении, низкая диэлектрическая константа, негорючесть и химическая стойкость. Другие армирующие волокна используют в основном в тех случаях, когда требуются некоторые дополнительные свойства для эксплуатации АВП в специфических условиях, несмотря на их более высокую стоимость по сравнению со стеклянными волокнами.

АВП получают путем связывания волокон с полимерной матрицей и ее последующего отверждения под действием давления и температуры. Армирующие добавки могут быть в виде мелко порезанных волокон, длинных нитей и тканей. Основными полимерными матрицами, используемыми в АВП, являются полиэферы, эпоксиды, фенолы, силиконы, меламин, производные винила и полиамиды. Большинство АВП получают на основе полиэфирных полимеров, главное достоинство которых составляет их низкая стоимость. Фенольные полимеры используют в тех случаях, когда требуется высокая термостойкость. Чрезвычайно высокие механические свойства АВП приобретают при использовании в качестве полимерной матрицы эпоксидных смол. Использование силиконовых полимеров придает АВП замечательные электрические и термические свойства.

В настоящее время существует несколько методов армирования пластикой. Наиболее часто используемыми из них являются: 1) метод наложения листов вручную, 2) метод наматывания волокна и 3) метод пропитки распылением.

Метод наложения листов вручную. Вполне вероятно, что это самый простой метод армирования пластиков. В этом случае качество конечного продукта во многом определяется умением и мастерством оператора. Весь процесс состоит из следующих стадий. Вначале форму покрывают тонким слоем адгезионной смазки на основе поливинилового спирта, силиконового масла или парафина. Это делается для предотвращения прилипания конечного изделия к форме. Затем форму покрывают слоем полимера, поверх которого кладут стеклоткань или мат. Эту стеклоткань, в свою очередь, покрывают другим слоем полимера.

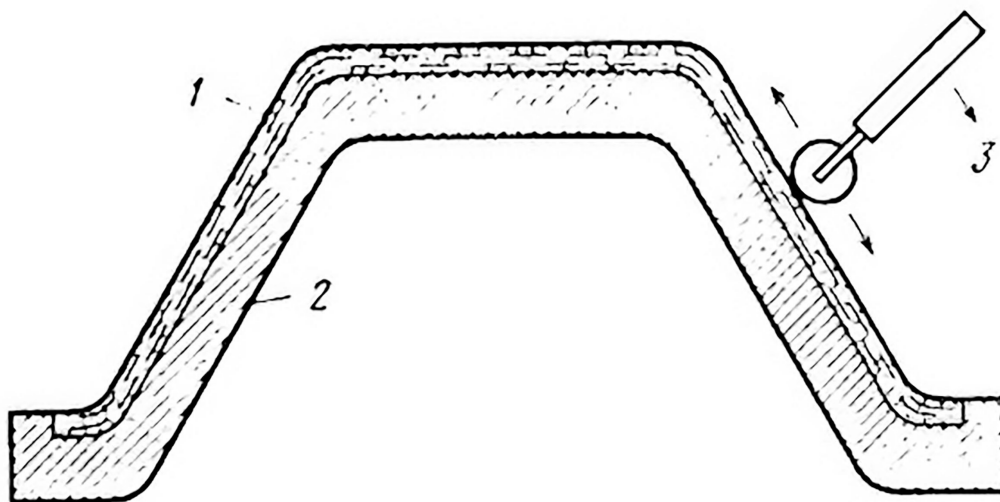


Рис. 28. Схематическое изображение метода наслоения листов вручную:
 1 – чередующиеся слои полимера и стеклоткани; 2 – пресс-форма;
 3 – прокатывающий ролик

Все это для однородного прижимания стеклоткани к полимеру и удаления пузырьков воздуха плотно прокатывают роликами. Количество чередующихся слоев полимера и стеклоткани определяет толщину образца (рис. 28).

Затем при комнатной или повышенной температуре происходит отверждение системы. После отверждения армированный пластик снимают с формы и проводят зачистку и окончательную отделку. Этим методом получают листы, части автомобильного кузова, корпуса для судов, трубы и даже фрагменты зданий.

Метод наматывания волокон. Этот метод очень широко используется для производства таких армированных пластических изделий, как цилиндры, выдерживающие высокие давления, цистерны для хранения химических веществ и корпуса моторов ракет. Он состоит в том, что непрерывную монополь, волокно, пучок волокон или тканую ленту пропускают через ванную со смолой и отвердителем. По мере выхода волокна из ванны избыток смолы отжимается. Пропитанные смолой волокна или ленту затем наматывают на сердечник требуемой формы и отверждают под действием температуры.

Наматывающая машина (рис. 29) сконструирована так, чтобы волокна могли наматываться на сердечник определенным образом. Натяжение волокна и способ его наматывания очень важны с точки зрения конечных деформационных свойств готового изделия.

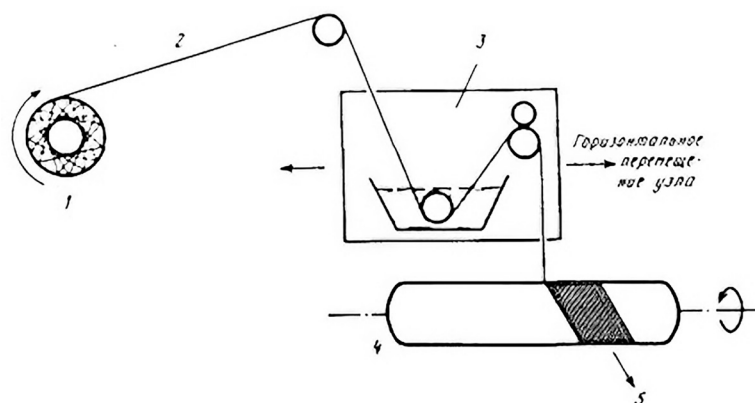


Рис. 29. Схематическое изображение метода намотывания волокна:
 1 – подающая катушка; 2 – непрерывная нить; 3 – узел для пропитки волокна и отжима смолы; 4 – сердечник; 5 – пропитанные смолой волокна, намотанные на сердечник

Метод опрыскивания. В этом методе используют пульверизатор с многоручьевой головкой. Струи смолы, отвердителя и нарезанного волокна одновременно подаются из пульверизатора на поверхность формы (рис. 30), где они образуют слой определенной толщины. Нарезанное волокно определенной длины получают непрерывной подачей волокон в измельчающую головку аппарата. После достижения требуемой толщины полимерную массу при нагревании отверждают. Распыление является экспресс-методом для покрытия больших поверхностей. Многие современные пластиковые изделия, такие как грузовые платформы, резервуары для хранения, кузова грузовиков и корпуса кораблей, получают именно этим методом.

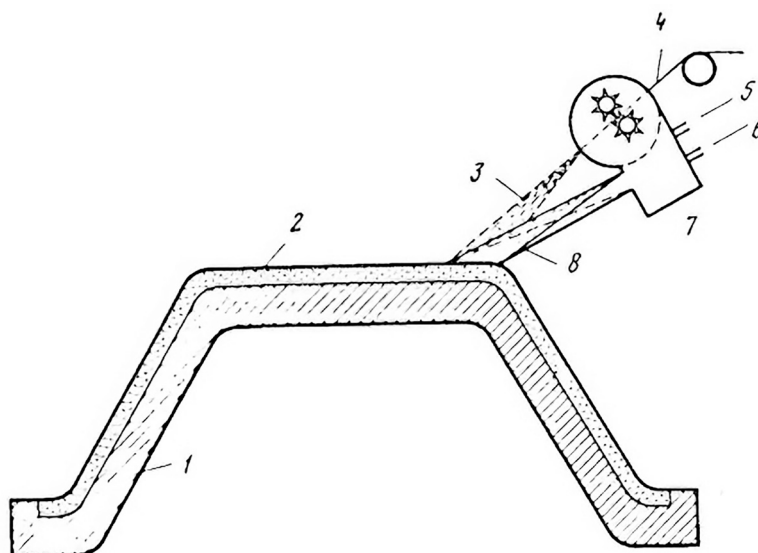


Рис. 30. Схематическое изображение метода опрыскивания:
 1 – форма; 2 – распыленная смесь нарезанного волокна и смолы; 3 – струя нарезанного волокна; 4 – непрерывное волокно; 5 – смола; 6 – отвердитель;
 7 – узел для нарезания волокна и распыления; 8 – струя смолы

Другие методы. Кроме описанных выше методов, в производстве армированных пластиков известны и другие, каждый из которых имеет свое специфическое назначение. Так, метод изготовления непрерывных слоистых материалов используют для производства непрерывных листов армированных слоистых пластиков различной толщины. В этом процессе каждый отдельный слой тканой ленты, поступающей с рулонов, пропитывают смолой и отвердителем, а затем спрессовывают вместе, пропуская через систему горячих валков. После отверждения под действием температуры получают слоистый пластик I требуемой толщины (рис. 31). Толщину материала можно варьировать, изменяя количество слоев.

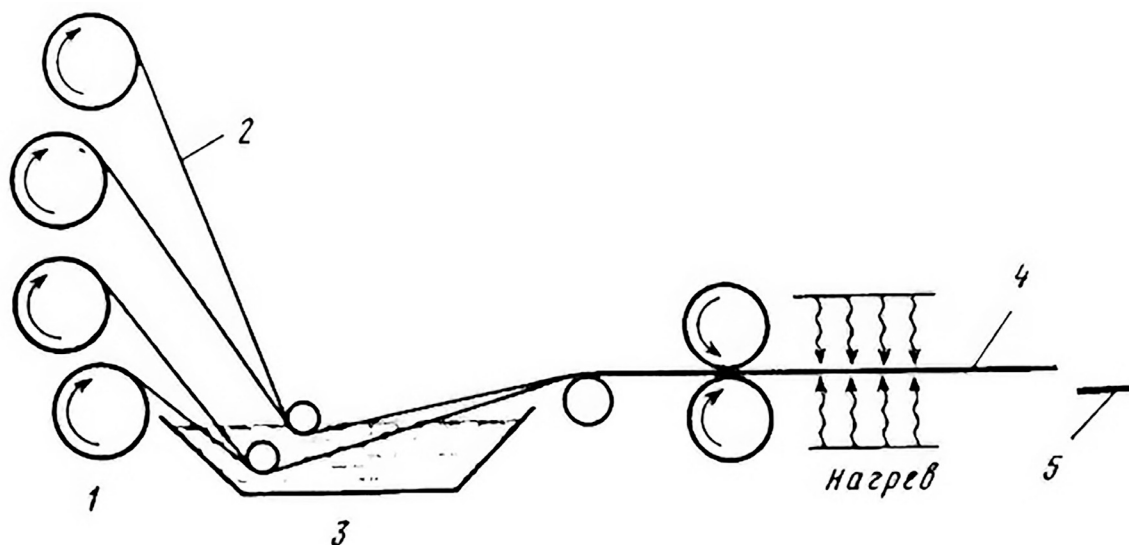


Рис. 31. Схематическое изображение метода производства непрерывных слоистых материалов:

1 – подающие катушки; 2 – непрерывные листы стеклоткани; 3 – ванна для пропитки в смеси смолы с отвердителем; 4 – непрерывный слоистый пластик; 5 – слоистый пластик, нарезаемый на куски необходимого размера

Другой метод, известный как метод получения одноосно ориентированного волокнистого пластика, позволяет изготовить из непрерывных пучков волокон такие изделия, как полые прутья или рыболовные удочки. Этот процесс сравнительно прост. Непрерывный пучок волокон, предварительно обработанный смолой и отвердителем, протягивают через фильеру соответствующего профиля (рис. 32), нагретую до определенной температуры. На выходе из фильеры профилированное изделие продолжают нагревать. Отвержденный профиль вытягивают из фильеры системой вращающихся валков. Этот процесс несколько напоминает экструзию с той лишь разницей, что при экструзии полимерный материал проталкивают через фильеру изнутри с помощью вращающегося шнека, а в описанном методе материал протягивают через выходное отверстие фильеры с внешней стороны.

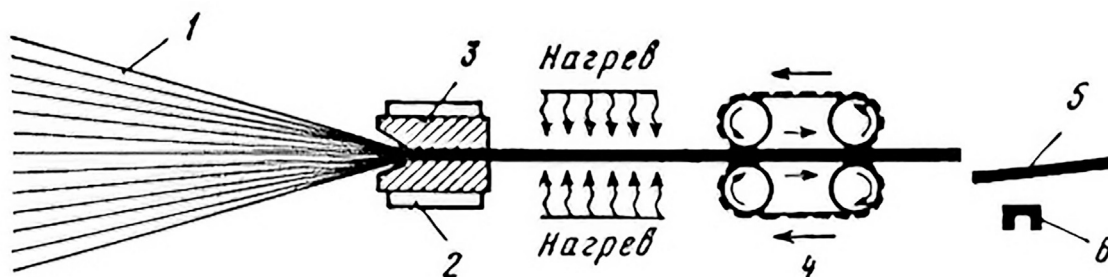


Рис. 32. Схематическое изображение метода получения одноосно ориентированного волокнистого пластика:

1 – непрерывный пучок волокон, пропитанный смолой и отвердителем; 2 – нагревательный элемент; 3 – фильера; 4 – вращающиеся вытягивающие валки; 5 – готовое изделие, нарезанное на куски; 6 – профиль готового изделия

Кроме того, смесь, содержащая нарезанные волокна, смолу и отвердитель, может быть сформована любым другим подходящим методом, например методом прямого прессования. Термопластичные материалы, наполненные нарезанными волокнами, могут быть сформованы прямым прессованием, литьем под давлением или экструзией для получения конечного продукта с улучшенными механическими свойствами.

3.10. ПРЯДЕНИЕ ВОЛОКОН

Полимерные волокна получают в процессе, называемом прядением. Существуют три принципиально различных метода прядения: прядение из расплава, сухое и мокрое прядение. В процессе прядения из расплава полимер находится в расплавленном состоянии, а в других случаях — в виде растворов. Однако во всех этих случаях полимер, в расплавленном или растворенном состоянии, протекает через многоканальный мундштук, представляющий собой пластину с очень мелкими отверстиями для выхода волокон.

Прядение из расплава. В своей простейшей форме процесс прядения из расплава может быть представлен следующим образом. Первоначально полимерные чешуйки расплавляют на нагретой решетке, превращая полимер в вязкую подвижную жидкость. Иногда в процессе нагревания происходит образование комков вследствие протекания процессов сшивания или термической деструкции. Эти комки могут быть легко удалены из горячего полимерного расплава пропусканием через систему блок-фильтров. Кроме того, для предотвращения окислительной деструкции расплав следует защищать от кислорода воздуха. Это достигается в основном созданием вокруг расплава полимера инертной атмосферы азота, CO_2 и водяного пара. Дозирующий насос подает расплав полимера с постоянной скоростью на многоканальный мундштук (фильеру). Расплав полимера проходит через систему мелких отверстий мундштука и выходит оттуда в виде непрерывных и очень тонких монопилей. При контакте с холодным воздухом происходит мгновенное затвердевание волокон, выходящих из

фильер. Процессы охлаждения и отверждения могут быть в значительной мере ускорены при обдувке холодным воздухом. Выходящие из фильер твердые мононити наматываются на катушки. Важная особенность, которую следует учитывать в процессе прядения из расплава, заключается в том, что диаметр мононити в значительной степени зависит от скорости, с которой расплавленный полимер проходит через фильеру, и от скорости, с которой мононить вытягивают из фильеры и сматывают на катушки.

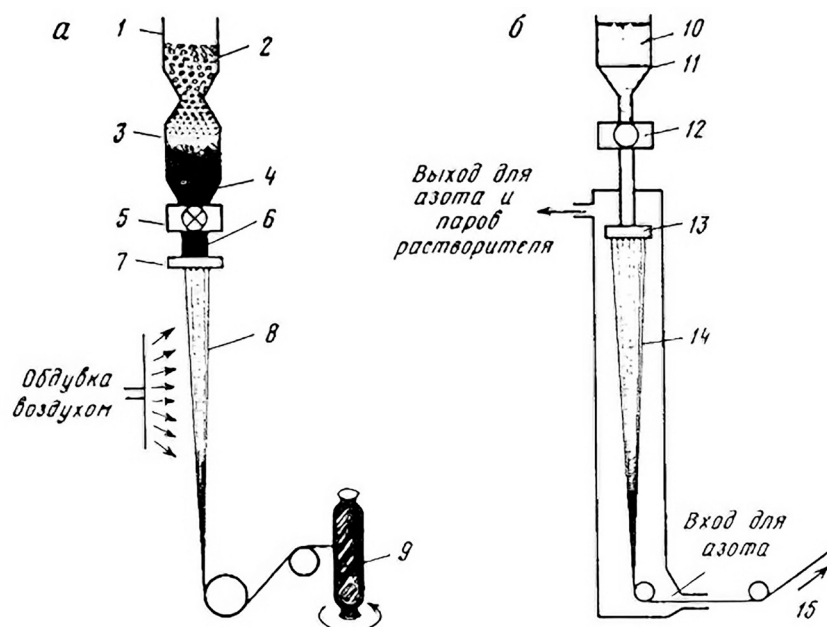


Рис. 33. Схематическое изображение процессов сухого прядения (а) и прядения из расплава (б):

- 1 – загрузочная воронка; 2 – полимерные чешуйки; 3 – нагретая решетка; 4 – горячий полимер; 5 – дозирующий насос; 6 – расплав; 7 – многоканальный мундштук; 8 – свежеспряденное волокно; 9 – катушка; 10 – раствор полимера; 11 – фильтр; 12 – дозирующий насос; 13 – многоканальный мундштук; 14 – свежеспряденное волокно; 15 – на катушку

Сухое прядение. Большое количество таких традиционных полимеров, как ПВХ или полиакрилонитрил, перерабатывают в волокна в крупных масштабах в процессе сухого прядения. Суть этого процесса показана на рис. 33. Полимер растворяют в соответствующем растворителе с образованием высококонцентрированного раствора. Вязкость раствора регулируют увеличением температуры. Горячий вязкий раствор полимера продавливают через фильеры, получая, таким образом, тонкие непрерывные струйки. Волокно из этих струек образуется при простом испарении растворителя. Испарение растворителя может быть ускорено путем обдувания встречным потоком сухого азота. Волокна, образующиеся из раствора полимера, в конце концов наматывают на катушки. Скорость прядения волокон может достигать 1000 м/мин. Промышленные ацетатцеллюлозные волокна, полученные из 35 %-ного

раствора полимера в ацетоне при 40 °С, служат типичным примером получения волокон методом сухого прядения.

Мокрое прядение. При мокром прядении, как и при сухом, используют сильно концентрированные полимерные растворы, высокую вязкость которых удастся понизить повышением температуры прядения. Детально процесс мокрого прядения показан на рис. 34. В процессе мокрого прядения происходит переработка вязкого раствора полимера в тонкие стружки при пропускании через фильеры. Затем эти полимерные струйки попадают в коагуляционную ванну с осадителем, где и происходит высаживание полимера из раствора в виде тонких нитей, которые после промывки, сушки и пр. собирают на катушках. Иногда в процессе мокрого прядения вместо непрерывных нитей образуются комки, что происходит в результате обрыва вытекающей из фильеры струйки под действием сил поверхностного натяжения.

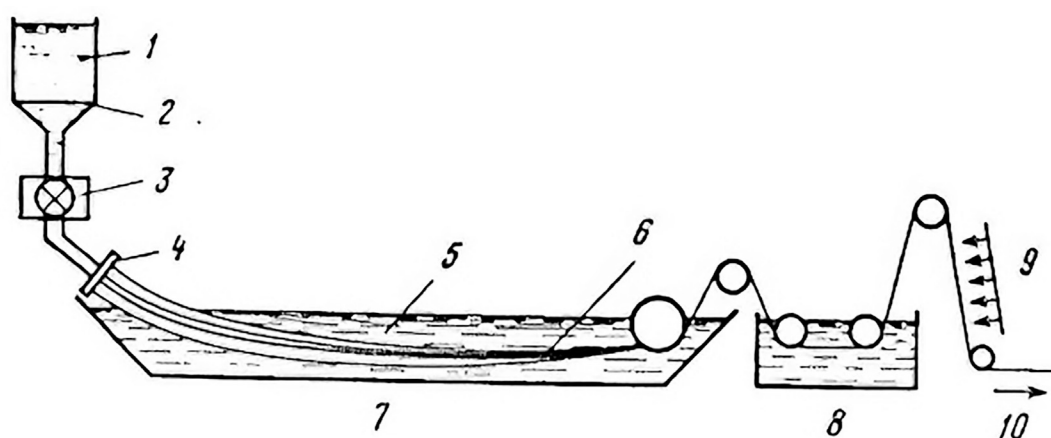


Рис. 34. Схематическое изображение процесса мокрого прядения:

- 1 – раствор полимера; 2 – фильтр; 3 – дозирующий насос;
4 – многоканальный мундштук; 5 – осадитель; 6 – свежеспряденное волокно;
7 – ванна для коагуляции и осаждения; 8 – ванна для промывки; 9 – сушка;
10 – на катушку

Этого удастся избежать при увеличении вязкости полимерного раствора. Коагуляция, которая является лимитирующей стадией мокрого прядения, процесс довольно медленный, чем и объясняется низкая, по сравнению с другими, скорость прядения раствора, равная 50 м/мин. В промышленности процесс мокрого прядения используют для получения волокон из полиакрилонитрила, целлюлозы, вискозного волокна и т. д.

Одноосная ориентация. В процессе прядения волокон из полимерного расплава или раствора макромолекулы в волокне не ориентированы и, следовательно, их степень кристалличности сравнительно низка, что нежелательным образом отражается на физических свойствах волокна. Для улучшения физических свойств волокна подвергают операции, называемой одноосной вытяжкой, используя растягивающие аппараты определенного типа.

Основной особенностью аппарата является наличие системы двух роликов А и В (рис. 35), вращающихся с различными скоростями. Ролик В вращается в 4-5 раз быстрее ролика А. Спряденную нить последовательно пропускают через ролик А, растягивающую шпильку 3 и ролик В. Поскольку ролик В вращается со скоростью большей, чем ролик А, волокно вытягивается под нагрузкой, задаваемой шпилькой 3. Вытяжка волокна осуществляется в зоне 2. После прохождения через ролик В вытянутая полимерная нить наматывается на металлическую бобину. Несмотря на то что в процессе вытяжки происходит уменьшение диаметра нити, ее прочностные свойства в значительной степени улучшаются вследствие ориентации макромолекул, параллельно оси волокна.

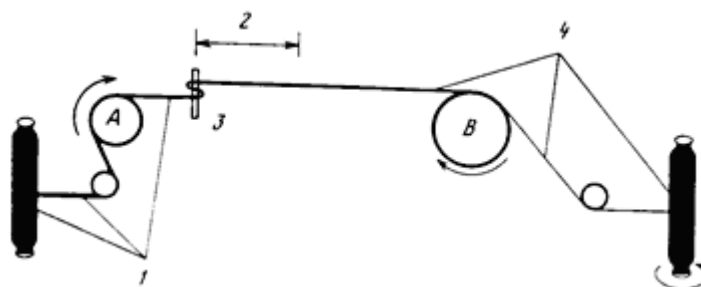


Рис. 35. Схематическое изображение аппарата для одноосного ориентирования:

1 – невытянутая нить; 2 – зона вытяжки; 3 – растягивающая шпилька;
4 – вытянутое волокно

Последующая обработка волокон. Для улучшения полезных свойств волокон их часто подвергают дополнительной специальной обработке: очистке, смазке, проклейке, крашению и т. д.

Для очистки используют мыла и другие синтетические моющие средства. Очистка есть не что иное, как удаление грязи и других примесей с поверхности волокна. Смазка заключается в обработке волокон с целью защиты их от трения с соседними волокнами и грубыми металлическими поверхностями в процессе переработки. В качестве смазывающих агентов в основном используют природные масла. Смазывание приводит также к уменьшению статического электричества, накапливающегося на волокнах.

Проклейкой называют процесс защитного покрытия волокон. В качестве проклеивающих материалов для большинства волокон используют поливиниловый спирт или желатин. Проклейка позволяет удерживать волокна в пределах компактного пучка и обеспечивает, таким образом, равномерное ткачество. Перед крашением ткани проклейку следует удалять промыванием в воде.

Для окрашивания волокна помещают в раствор красителя, молекулы которого проникают обычно лишь в аморфные области волокна. Волокна на

основе целлюлозы или белков быстро адсорбируют кислотные красители, которые легко связываются с амино- или гидроксильными группами полимеров. Процесс крашения синтетических волокон, таких, как полиэфиры, полиамиды или акрилы, протекает намного медленнее. Скорость крашения в этом случае удастся увеличивать повышением температуры. Крашение волокон на основе поливинилхлорида, полиэтилена и пр. практически невозможно без введения в них активных абсорбционных центров при сополимеризации и химическом окислении.

ГЛАВА 4. ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

4.1. ПОЛИМЕРЫ В СЕЛЬСКОМ ХОЗЯЙСТВЕ

Сегодня можно говорить, по меньшей мере, о четырех основных направлениях использования полимерных материалов в сельском хозяйстве. И в отечественной, и в мировой практике первое место принадлежит пленкам. Благодаря применению мульчирующей перфорированной пленки на полях урожайность некоторых культур повышается до 30 %, а сроки созревания ускоряются на 10–14 дней. Использование полиэтиленовой пленки для гидроизоляции создаваемых водохранилищ обеспечивает существенное снижение потерь запасаемой влаги. Укрытие пленкой сенажа, силоса, грубых кормов обеспечивает их лучшую сохранность даже в неблагоприятных погодных условиях. Но главная область использования пленочных полимерных материалов в сельском хозяйстве – строительство и эксплуатация пленочных теплиц. В настоящее время стало технически возможно выпускать полотна пленки шириной до 16 м, а это позволяет строить пленочные теплицы шириной в основании до 7,5 и длиной до 200 м. В таких теплицах можно все сельскохозяйственные работы проводить механизированно; более того, эти теплицы позволяют выращивать продукцию круглогодично. В холодное время теплицы обогреваются с помощью полимерных труб, заложенных в почву на глубину 60–70 см.

С точки зрения химической структуры полимеров, используемых в тепличных хозяйствах такого рода, можно отметить преимущественное использование полиэтилена, непластифицированного поливинилхлорида и в меньшей мере полиамидов. Полиэтиленовые пленки отличаются лучшей светопрозрачностью, лучшими прочностными свойствами, но худшей погодоустойчивостью и сравнительно высокими теплотерями. Они могут исправно служить лишь 1–2 сезона. Полиамидные и другие пленки пока применяются сравнительно редко.

Другая область широкого применения полимерных материалов в сельском хозяйстве – мелиорация. Тут и разнообразные формы труб и шлангов для полива, особенно для самого прогрессивного в настоящее время капельного орошения; тут и перфорированные пластмассовые трубы для дренажа. Интересно отметить, что срок службы пластмассовых труб в системах дренажа, например, в странах Прибалтики, в 3–4 раза больше, чем соответствующих керамических труб. Вдобавок использование пластмассовых труб, особенно из гофрированного поливинилхлорида, позволяет почти полностью исключить ручной труд при прокладке дренажных систем.

Два остальных главных направления использования полимерных материалов в сельском хозяйстве: строительство, особенно животноводческих помещений, и машиностроение.

4.2. ОВЦЫ В СИНТЕТИЧЕСКИХ ШУБАХ

Овца, как известно, животное неразумное. Особенно меринос. Знает ведь, что шерсть нужна хозяину чистой, а все-таки то в пыли извывается, то, продираясь по кустам, колючек на себя нацепляет. Мыть и чистить овечью шерсть после стрижки – процесс сложный и трудоемкий. Чтобы упростить его, чтобы защитить шерсть от загрязнений, австралийские овцеводы изобрели попону из полиэтиленовой ткани. Надевают ее на овцу сразу после стрижки, затягивают резиновыми застежками. Овца растет, и шерсть на ней растет, распирает попону, а резинки слабеют, попона все время как по мерке сшита. Но вот беда: под австралийским солнцем сам полиэтилен хрупким становится. И с этим справились с помощью аминных стабилизаторов. Осталось еще приучить овцу не рвать полиэтиленовую ткань о колючки и заборы.

4.3. СИНТЕТИЧЕСКАЯ ТРАВКА

Традиционно принято многие спортивные мероприятия проводить на площадках с травяным покрытием. Футбол, теннис, крокет... К сожалению, динамичное развитие спорта, пиковые нагрузки у ворот или у сетки приводят к тому, что трава не успевает подрасти от одного состязания до другого. И никакие ухищрения садовников не могут с этим справиться. Можно, конечно, проводить аналогичные состязания на площадках, скажем, с асфальтовым покрытием, но как быть с традиционными видами спорта? На помощь пришли синтетические материалы. Полиамидную пленку толщиной 1/40 мм (25 мкм) нарезают на полосы шириной 1,27 мм, вытягивают их, извивают, а затем переплетают так, чтобы получить легкую объемную массу, имитирующую траву. Во избежание пожара к полимеру загодя добавляют огнезащитные средства, а чтобы из-под ног у спортсменов не посыпались электрические искры – антистатик. Коврики из синтетической травы наклеивают на подготовленное основание – и вот готов травяной корт или футбольное поле, или иная спортивная площадка. А по мере износа отдельные участки игрового поля можно заменять новыми ковриками, изготовленными по той же технологии и того же зеленого цвета.

4.4. ПОЛИМЕРЫ В МАШИНОСТРОЕНИИ

Ничего удивительного в том, что эта отрасль – главный потребитель чуть ли не всех материалов, производимых в нашей стране, в том числе и полимеров. Использование полимерных материалов в машиностроении растет такими темпами, какие не знают прецедента во всей человеческой истории. К примеру, в 1976 г. машиностроение нашей страны потребило 800000 т пластмасс, а в 1960 г. – всего 116 000 т. При этом интересно отметить, что еще десять лет назад в машиностроение направлялось 37–38 % всех выпускающихся в нашей стране пластмасс, а в 1980 г. доля машиностроения в использовании пластмасс составила 28 %. И дело тут не в том, что могла бы

снизилась потребность, а в том, что другие отрасли народного хозяйства стали применять полимерные материалы в сельском хозяйстве, в строительстве, в легкой и пищевой промышленности еще более интенсивно.

При этом уместно отметить, что в последние годы несколько изменилась и функция полимерных материалов в любой отрасли. Полимерам стали доверять все более и более ответственные задачи. Из полимеров стали изготавливать все больше относительно мелких, но конструктивно сложных и ответственных деталей машин и механизмов, и в то же время все чаще полимеры стали применяться в изготовлении крупногабаритных корпусных деталей машин и механизмов, несущих значительные нагрузки. Ниже будет подробнее рассказано о применении полимеров в автомобильной и авиационной промышленности, здесь же упомянем лишь один примечательный факт: несколько лет назад по Москве ходил цельнопластмассовый трамвай. А вот другой факт: четверть всех мелких судов: катеров, шлюпок, лодок – теперь строится из пластических масс.

До недавних пор широкому использованию полимерных материалов в машиностроении препятствовали два, казалось бы, общепризнанных недостатка полимеров: их низкая (по сравнению с марочными сталями) прочность и низкая теплостойкость. Рубеж прочностных свойств полимерных материалов удалось преодолеть переходом к композиционным материалам, главным образом, стеклу и углепластикам. Так что теперь выражение «пластмасса прочнее стали» звучит вполне обоснованно. В то же время полимеры сохранили свои позиции при массовом изготовлении огромного числа тех деталей, от которых не требуется особенно высокая прочность: заглушек, штуцеров, колпачков, рукояток, шкал и корпусов измерительных приборов. Еще одна область, специфическая именно для полимеров, где больше всего проявляются их преимущества перед любыми иными материалами, – это область внутренней и внешней отделки.

То же самое можно сказать и о машиностроении. Почти три четверти внутренней отделки салонов легковых автомобилей, автобусов, самолетов, речных и морских судов и пассажирских вагонов выполняется ныне из декоративных пластиков, синтетических пленок, тканей, искусственной кожи. Более того, для многих машин и аппаратов только использование антикоррозионной отделки синтетическими материалами обеспечило их надежную, долговременную эксплуатацию. К примеру, многократное использование изделия в экстремальных физико-технических условиях (космосе) обеспечивается, в частности, тем, что вся его внешняя поверхность покрыта синтетическими плитками, к тому же приклеенными синтетическим полиуретановым или полиэпоксидным клеем. А аппараты для химического производства? У них внутри бывают такие агрессивные среды, что никакая марочная сталь не выдержала бы. Единственный выход – сделать внутреннюю облицовку из платины или из пленки фторопласта. Гальванические ванны

могут работать только при условии, что они сами и конструкции подвески покрыты синтетическими смолами и пластиками.

Широко применяются полимерные материалы и в такой отрасли народного хозяйства, как приборостроение. Здесь получен самый высокий экономический эффект, в среднем в 1,5–2,0 раза выше, чем в других отраслях машиностроения. Объясняется это, в частности, тем, что большая часть полимеров перерабатывается в приборостроении самыми прогрессивными способами, что повышает уровень полезного использования термопластов, увеличивает коэффициент замены дорогостоящих материалов. Наряду с этим значительно снижаются затраты живого труда. Простейшим и весьма убедительным примером может служить изготовление печатных схем: процесс, не мыслимый без полимерных материалов, а с ними и полностью автоматизированный.

Есть и другие подотрасли, где использование полимерных материалов обеспечивает и экономию материальных и энергетических ресурсов, и рост производительности труда. Почти полную автоматизацию обеспечило применение полимеров в производстве тормозных систем для транспорта. Неспроста практически все функциональные детали тормозных систем для автомобилей и около 45 % для железнодорожного подвижного состава делаются из синтетических пресс-материалов. Около 50 % деталей вращения и зубчатых колес изготавливается из прочных конструкционных полимеров. В последнем случае можно отметить две различных тенденции. С одной стороны, все чаще появляются сообщения об изготовлении зубчатых колес для тракторов из капрона. Обрывки отслуживших свое рыболовных сетей, старые чулки и путанку капроновых волокон переплавляют и формуют в шестерни. Эти шестерни могут работать почти без износа в контакте со стальными, вдобавок такая система не нуждается в смазке и почти бесшумна. Другая тенденция – полная замена металлических деталей в редукторах на детали из углепластиков. У них тоже отмечается резкое снижение механических потерь, долговременность срока службы.

Еще одна область применения полимерных материалов в машиностроении, достойная отдельного упоминания, – изготовление металлорежущего инструмента. По мере расширения использования прочных сталей и сплавов все более жесткие требования предъявляются к обрабатываемому инструменту. И здесь тоже на выручку инструментальщику и станочнику приходят пластмассы. Но не совсем обычные пластмассы сверхвысокой твердости, такие, которые смеют поспорить даже с алмазом. Король твердости, алмаз, еще не свергнут со своего трона, но дело идет к тому. Некоторые окислы (например, из рода фианитов), нитриды, карбиды, уже сегодня демонстрируют не меньшую твердость, да к тому же и большую термостойкость. Вся беда в том, что они пока еще более дороги, чем природные и синтетические алмазы, да к тому же им свойствен «королевский порок» – они в большинстве своем хрупки. Вот и приходится, чтобы удержать их от

растрескивания, каждое зернышко такого абразива окружать полимерной упаковкой чаще всего из фенолформальдегидных смол. Поэтому сегодня три четверти абразивного инструмента выпускается с применением синтетических смол.

Первое место по темпам роста применения пластмасс занимает сейчас автомобильная промышленность. К концу 70-х гг. число используемых видов пластмасс составляло более 30. Перечень деталей автомобиля, которые в наши дни изготавливают из полимеров, очень широк: кузова и кабины, инструменты и электроизоляция, отделка салона и бамперы, радиаторы и подлокотники, шланги, сиденья, дверцы, капот. Несколько разных фирм за рубежом объявили о начале производства цельнопластмассовых автомобилей.

По химической структуре, первые места по объему занимают стирольные пластики, поливинилхлорид и полиолефины. Их активно догоняют полиуретаны, полиэфиры, акрилаты и другие полимеры. Наиболее характерные тенденции в применении пластмасс для автомобилестроения:

1. Экономия материалов: безотходное или малоотходное формование больших блоков и узлов.
2. Благодаря использованию легких и облегченных полимерных материалов снижается общий вес автомобиля, а значит, будет экономиться горючее при его эксплуатации.
3. Выполненные как единое целое, блоки пластмассовых деталей существенно упрощают сборку и позволяют экономить живой труд.

Полимерные материалы очень широко применяются в авиационной промышленности. К примеру, замена алюминиевого сплава графитопластиком, при изготовлении предкрылка крыла самолета, сокращает количество деталей с 47 до 14. Крепеж упрощается с 1464 до 8 болтов, вес снижается на 22 %, а стоимость – на 25 %. При этом запас прочности изделия составляет 178 %.

Лопатки вентиляторов реактивных двигателей, лопасти вертолета рекомендуется делать из поликонденсационных смол, наполненных алюмосиликатными волокнами. Это позволяет снизить вес самолета при сохранении прочности и надежности.

При проектировании первого сверхзвукового пассажирского самолета «Конкорд» перед англо-французскими конструкторами стояла непростая задача: при трении об атмосферу внешняя поверхность самолета будет разогреваться до 120–150°C. При таком разогреве требовалось, чтобы поверхность не поддавалась эрозии в течение, по меньшей мере, 20000 часов. Довольно оригинальное решение проблемы было найдено с помощью покрытия поверхностного слоя обшивки самолета тончайшей пленкой фторопласта.

По английскому патенту № 2047188 покрытие несущих поверхностей самолетов или лопастей роторов вертолетов слоем полиуретана толщиной всего 0,65 мм в 1,5–2 раза повышает их стойкость к дождевой эрозии.

4.5. РАКЕТА ИЗ ПЛАСТМАССЫ

Углепластик применяется для изготовления оболочки двигателя ракет. Такая оболочка имеет достаточную прочность на растяжение и изгиб, стойкость к вибрациям и пульсации. На трубу наматывается специальная лента из углеволокна. Для этого она предварительно пропитывается эпоксидными смолами. После того, как смола затвердеет, вспомогательный сердечник убирается и получается труба с содержанием углеволокна более двух третей. Далее заготовка наполняется ракетным топливом, к ней присоединяется отсек для приборов и фотокамер, и ракета готова к полету.

ГЛАВА 5. ОСОБЕННОСТИ И ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА БИОПЛАСТИКОВ

Большинство известных сегодня полимеров изготавливается из нефти, угля или газа. Как следствие, при синтезе или переработке выделяется огромное количество углекислоты в качестве побочного продукта. Огромные выбросы CO₂ негативно сказываются на общей экологической обстановке на планете, разрушая озон и приводя к увеличению парниковых газов.

Интерес к новым экологичным материалам, усилившийся в последние десятилетия, ожидаемо имел последствия также и в области пластмасс и синтетических смол. Концепция создания материалов из натуральных материалов биологического происхождения прочно заняла умы изобретателей в этой сфере.

Параллельно ежегодно увеличивается не только выпуск известных полимеров, но на их основе синтезируются новые материалы, нуждающиеся в невозобновляемых ресурсах. Ситуация начинает подходить к критическому уровню, и ученые стали разрабатывать альтернативу, которая получила название биопластики. Под категорию новых материалов попали органические вещества и соединения, которые обладают аналогичными свойствами, как и у синтетических полимеров, но для их производства не нужна нефть и другие сложные углеводороды. Основным сырьем для производства таких полимеров является специальная биомасса, получаемая из органических материалов (преимущественно растений) – кукурузы, сои, тростника.

Следует уточнить, что широко употребляемый термин «биопластики» не является характеризующим определением одной группы веществ и может относиться к полимерам различного происхождения. Так, следует разделять биоосновные (bio-based) и биоразлагаемые (biodegradable) пластики. Если первый предполагает получение мономера из природного сырья, а затем полимеризацию мономера в обычные пластики (ПЭ, ПА, ПЭТ и др.), то для вторых ключевой аспект – это возможность быстрого разложения пластика в естественной среде в течение короткого времени (рис. 36).

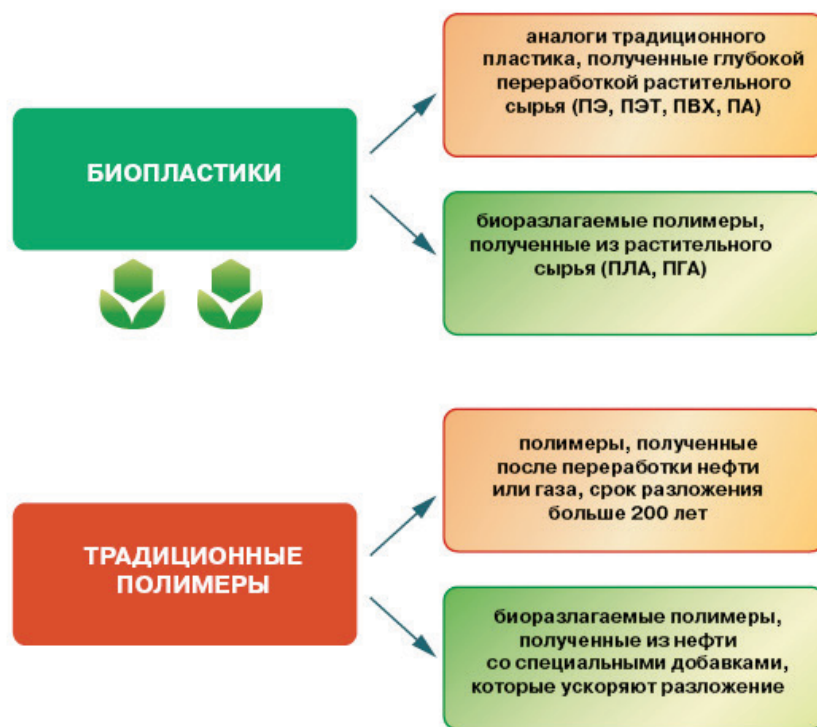


Рис. 36. Биопластики и традиционные полимеры

Пример: Из биологического сырья получен этиловый спирт, из которого произведен этилен. При полимеризации этилена получен полиэтилен (ПЭ). Такой ПЭ можно отнести к биоосновным (поскольку он был произведен из естественного сырья), но при этом продукт никак не отличим от ПЭ, полученного из нефтяного сырья. В то же время полибутилсукцинат (PBS), являющийся биоразлагаемым пластиком, может быть получен из н-бутана, являющийся продуктом C₄-фракции.

Среди синтетических и органических полимерных материалов есть те, которые распадаются на более простые соединения, и неразлагающиеся. Это связано не с происхождением, а со структурой кристаллической решетки и новыми свойствами, приобретенными в процессе полимеризации мономерных соединений.

По своим технологическим свойствам органические пластики ничем не отличаются от синтетических аналогов, единственный ключевой момент — сфера производства биопластиков еще не так популярна и разработана в наше время, поэтому получение материалов из биомассы обходится в большинстве случаев дороже, чем синтетических аналогов.

По данным Европейского института биопластиков, мировые мощности по производству биопластиков составляют 4,16 млн т, что в сравнении с рынком обычных пластиков составляет менее 1 %. Только 12 % от этих мощностей составляют мощности производства непосредственно биоразлагаемых пластиков (рис. 37).

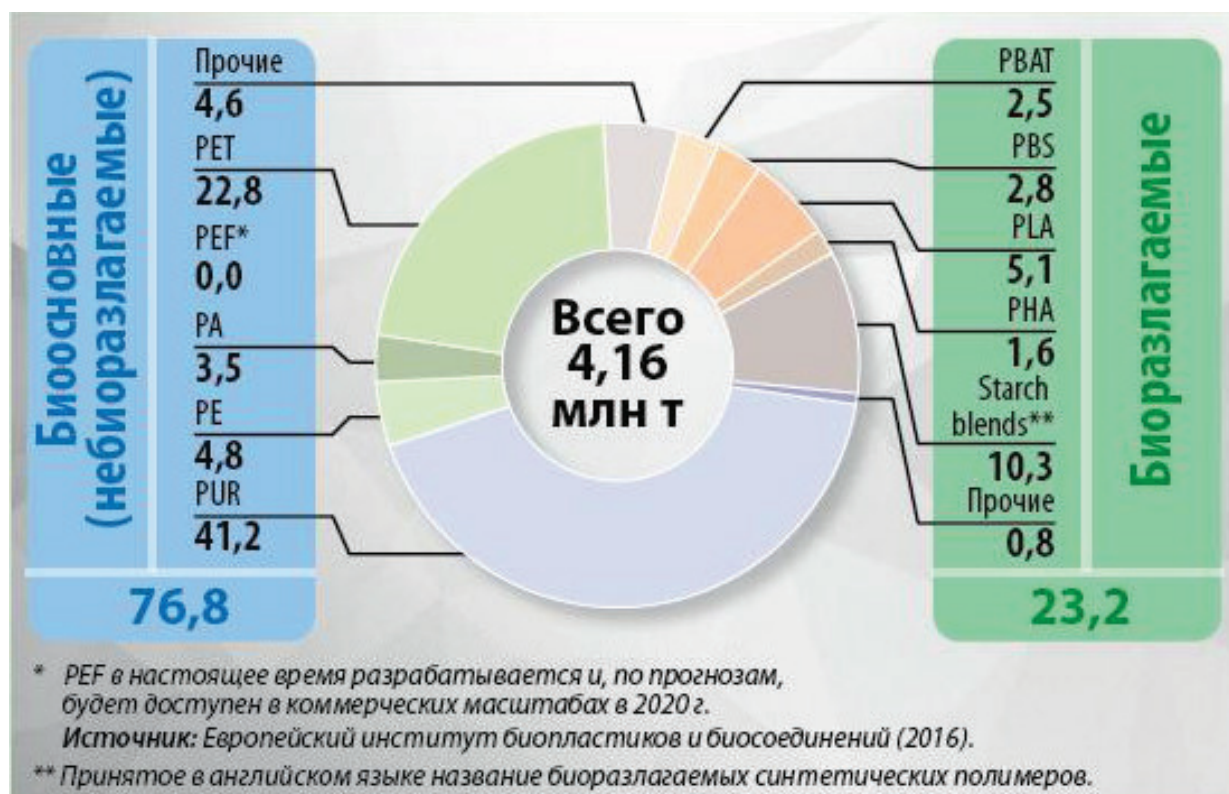


Рис. 37. Мировые мощности производства биопластиков

В структуре потребления биоразлагаемых пластиков в мире до 75 % занимает упаковка. Другими секторами потребления являются: общественное питание и фастфуд – до 9 %, волокна и нити – 4 %, медицина – 4 % и агрохимия – 2 %.

Полимеры, поддающиеся биологическому разложению, были разработаны несколько десятилетий назад, но их полномасштабное коммерческое применение разворачивалось очень медленно. Это происходило оттого, что они, в целом, были более затратными и имели менее устойчивые физические свойства, чем у традиционных пластмасс. Кроме того, не существовало достаточных стимулов для производителей изделий из пластмасс для того, чтобы включать биоразлагаемые материалы в свою продукцию.

Так, хорошо известный советскому потребителю биополимер на основе вискозы – целлофан – в полной мере отвечал концепции экологически чистых материалов, быстроразлагающихся в природе, но был быстро вытеснен БОПП-пленками и пленками из ПЭ и лавсана за счет их лучших механических характеристик и химической стойкости. Теперь их, в свою очередь, будет вытеснять новое поколение биоразлагаемых полимеров.

На развитие биоразлагаемых пластиков оказали существенное влияние два фактора:

- 1) Законодательное ограничение использования упаковки из «обычных» пластиков в ряде стран по ряду причин;
- 2) Развитие технологий, позволяющих снизить производственные издержки и улучшить их механические свойства.

Контейнеры, пленки и пеноматериалы, изготовленные из биоразлагаемых полимеров, используются для упаковки мяса, молочных продуктов, выпечки и пр. Другим наиболее распространенным применением являются одноразовые бутылки и стаканчики для воды, молока, соков и прочих напитков, тарелки, миски и поддоны. Еще одним рынком сбыта для таких материалов является производство мешков для сбора и компостирования пищевых отходов, а также пакетов для супермаркетов. Развивающимся применением этих полимеров является рынок сельскохозяйственных пленок.

В структуре биоразлагаемых пластиков (рис. 38) наибольшее (до 43 %) место занимает полилактид (polylactic acid, PLA), являясь наиболее типичным и распространенным биопластиком, схожим по свойствам с АБС-пластиками, полиэтиленом и полистиролом. Другим распространенным биоразлагаемым пластиком в этом ряду является полибутилсукцинат (PBS), аналог полипропилена, полибутиратадипинтерефталат (PBAT) – 18 %, полигидроксibuтират (PHB), другие полигидроксиалконаты – 11 %.

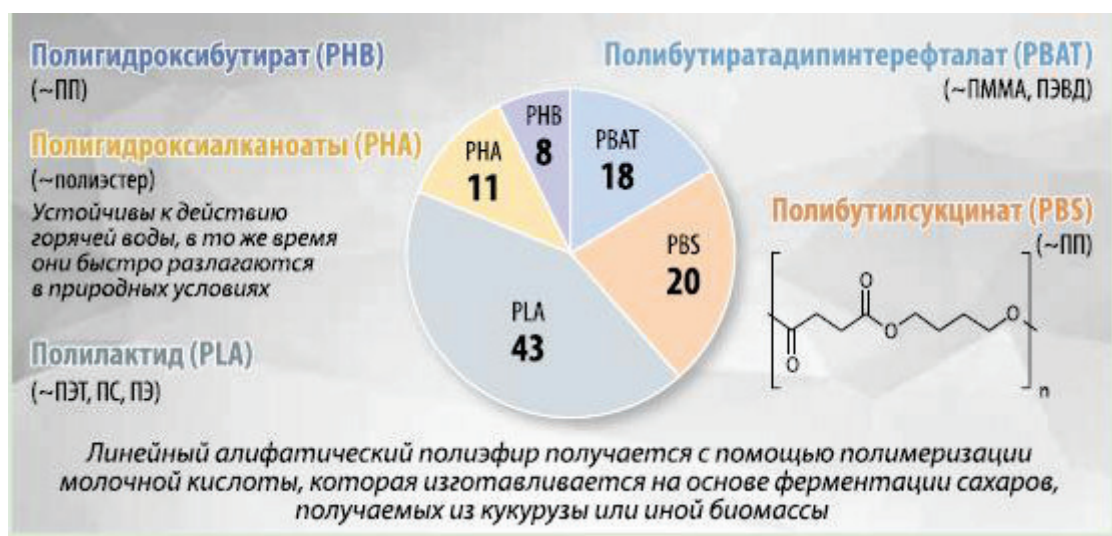


Рис. 38. Структура и соотношение биоразлагаемых пластиков

Крупнейшими компаниями-производителями биоразлагаемых пластиков являются в США: NatureWorks, в Европе – BASF, Novamont, в Японии Mitsubishi Chemicals.

Основными технологиями получения современных биополимеров считают следующие:

1. Смешанное производство. В данном случае подготовленное биологическое сырье в процессе производства и полимеризации частично

смешивается с нефтепродуктами и другими сложными углеводородами; биомассу модифицируют химическим способом с сохранением органических свойств. В качестве примера можно привести целлюлозные полимеры; при помощи технологии ферментации.

2. Биологическое сырье подвергается воздействию ферментов и в дальнейшем полимеризуют. Основной пример – полимолочная кислота; естественный процесс.
3. Производство путем воздействия микроорганизмов (бактерий) на модифицированное органическое сырье при помощи генной инженерии. Чаще всего основой для естественного производства биополимеров служат бобовые и зерновые культуры.

Биополимеры вне зависимости от технологии производства получают из живых культур или из возобновляемых природных ресурсов. Из живых организмов делают следующие биологические полимеры – различные полиэфир. Основой являются бактерии; целлюлоза. Для ее производства используют древесину как основной материал, а также зерновые культуры и хлопок, соевый белок. Основой являются бобовые культуры, преимущественно соя, крахмал. Для его получения используют в основном картофель, зерно или тростник.

Известные маркетологи разработали целый ряд стратегий, направленных на популяризацию органических полимеров во многих сферах потребления, например, материалы для упаковки. Теперь пакеты из супермаркета или пластиковые бутылки могут спокойно распадаться на простые составляющие и утилизироваться в естественных условиях, не причиняя вреда природе. Автопром: изготовление материалов для шумоизоляции салонов, прорезиненных материалов, прокладок, сальников. Строительная сфера: различные отделочные материалы из биопластиков, а также полимерные основы для клеевых смесей. Другие целевые рынки: возможность управлять реакциями полимеризации, создавая органические полимеры специально для конкретных отраслей, например, биоимпланты в медицине.

В России биоразлагаемые полимеры появились в правовом поле совсем недавно, а по историческим меркам — вчера. Отправной точкой можно считать утвержденную президентом России весной 2012 года «Комплексную программу развития биотехнологий в Российской Федерации на период до 2020 года». Являясь стратегическим документом, она содержала довольно мало конкретики. Запланированные правительством практические меры по поддержке индустрии были сформулированы год спустя и отражены в утвержденном правительством летом 2013 года Плане мероприятий («дорожной карте») «Развитие биотехнологий и генной инженерии».

Относительно биоразлагаемых полимеров документ установил довольно амбициозные целевые показатели развития (рис. 39).

Показатель	2012	2015	2017
Удельный вес отходов сельскохозяйственного производства, переработанных методами биотехнологии	5%	30%	50%
Доля отходов пищевой и перерабатывающей промышленности, переработанных методами биотехнологии	1%	10%	15%
Доля биоразлагаемых материалов в общем объеме потребляемых полимерных изделий - всего	-	3%	8%
в т. ч. в упаковочной отрасли	-	10%	25%
Доля биомассы в общем объеме сырья, перерабатываемого в химической и нефтехимической промышленности	-	5%	12%

Источник: План мероприятий «Развитие биотехнологий и генной инженерии»

Рис. 39. Отдельные контрольные показатели дорожной карты «Развитие биотехнологий и генной инженерии», связанных с биопластиками

Дорожная карта оговаривает ряд мер государственной поддержки, которые могут быть предприняты для стимулирования развития отрасли биоразлагаемых пластиков. Меры эти в массе своей носят организационный характер. Это, например, разработка технических регламентов Таможенного союза на отдельные виды новой биотехнологической продукции; разработка перечня оборудования, сырья и комплектующих, на которые следует установить особые ввозные таможенные режимы вплоть до обнуления ставок; утверждение графика разработки национальных стандартов и сводов правил на сырье, продукцию и полуфабрикаты, в том числе на биоразлагаемые полимеры; разработка программы внедрения продуктов, полученных из возобновляемого сырья.

Как сделать из кукурузы пластиковую бутылку для молока? Выращивают специальные сорта (в основном, на биомассу идут кукуруза, пшеница, картофель, сахарный тростник и свекла), потом собирают урожай, извлекают из биомассы крахмал (полисахариды) или сахар. Если это масличные культуры (клеверина, соя, рапс), то выделяют триглицериды – сложные эфиры глицерина. Затем начинаются очистка и переработка, включающие не только химические стадии, но и биотехнологические – с участием ферментов и микроорганизмов. Каждому конечному продукту соответствует своя технологическая цепочка. Конечный продукт, – или мономер для дальнейшей полимеризации (это может быть обычный этилен, амид, эфир, молочная кислота), или чистая природная биомолекула, пригодная для дальнейшей модификации (например, крахмал) (рис. 40).

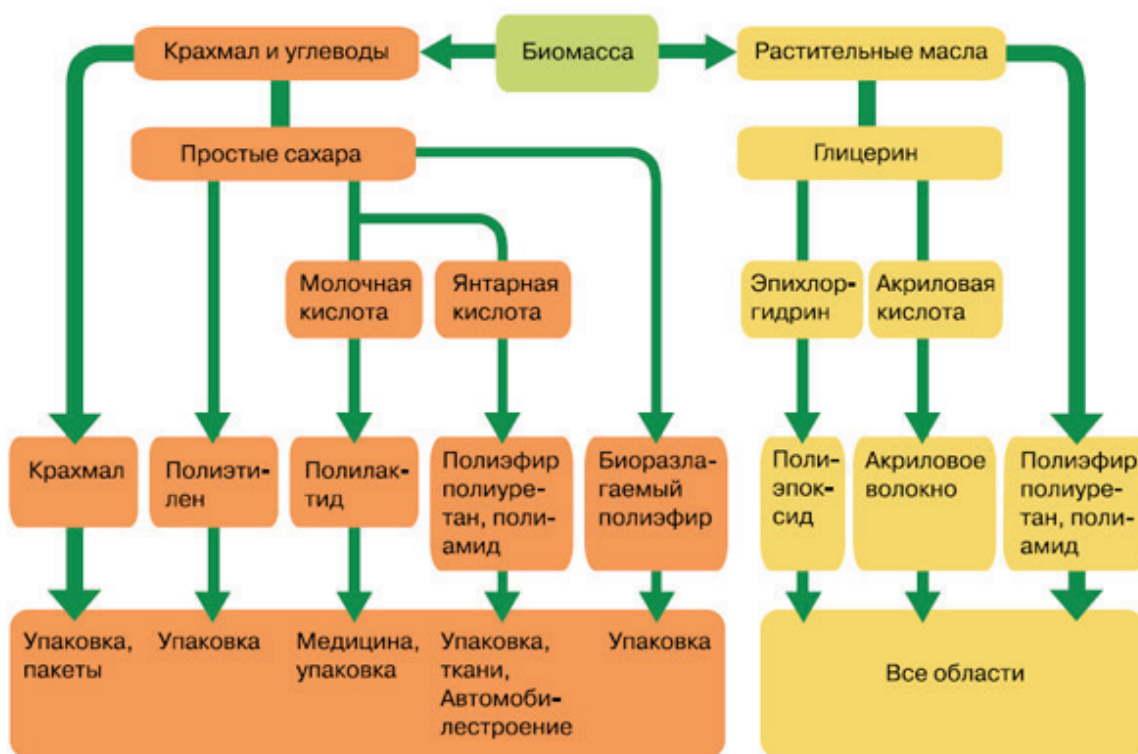


Рис. 40. Общая схема производства полимеров из растений

Если на конечной стадии получился обычный полиэтилен (или что-то подобное), то его легко смешать с полиэтиленом, полученным из нефти. Это часто и делают крупные компании, вводя для такого пластика специальную маркировку или название (*Polyethylene Green* и т. п.). Когда вы видите на бутылке эмблему биопластиков, это, скорее всего, означает, что часть мономера в составе полимера, из которого она сделана, получена из биомассы. Например, в 2009 году компания «Кока-кола» выпустила «растительную бутылку», но в ней пока только 30 % полимера получено из биомассы, а у «Вольвика» (производитель питьевой воды) – только 20 %. В свете последних модных веяний это можно оценить как хороший рекламный ход.

Крахмал – самое распространенное сырье для биоразлагаемых материалов, с ним работают более 30 % специализированных предприятий. Конечно, сам он довольно хрупкий, но если в него добавить растительные пластификаторы (глицерин, сорбитол), волокна льна, конопли или полимер молочной кислоты, полученный из кукурузы или свеклы, то это увеличит механическую прочность и пластичность. Модификация гидрофильных ОН-групп сделает его устойчивым к влаге. Таким образом, крахмал используют не только в качестве наполнителя, но и модифицируют его, после чего получается полимер, который разлагается в окружающей среде, но при этом обладает свойствами коммерчески полезного продукта.

Изделия из модифицированного крахмала производят на том же оборудовании, что и обыкновенную пластмассу, его можно красить. Правда, его технологические свойства пока уступают полиэтилену и полипропилену,

которые он мог бы заменить. И все-таки из крахмала уже делают поддоны для пищевых продуктов, сельскохозяйственные пленки, упаковочные материалы, столовые приборы, сеточки для хранения овощей и фруктов и многое другое.

Полилактиды, или полимеры молочной кислоты (ПЛА), которые получают после ферментации сахаров кукурузы или другой биомассы, также используют довольно широко. Из 80 организаций, производящих в различных странах биоразлагаемые пластики или их смеси, полимеры на основе ПЛА делают около 20 % компаний. На самом деле ПЛА часто смешивают с крахмалом для лучшего биологического разложения и рентабельности производства. Полилактиды – яркие и прозрачные, поэтому они могут составить конкуренцию полистиролу и полиэтилентерефталату. Из них производят изделия с коротким сроком службы: упаковки для фруктов и овощей, яиц, деликатесных продуктов и выпечки, а также хирургические нити, используют их как средство доставки лекарств. В полилактидные пленки упаковывают сэндвичи, леденцы и цветы. Существуют ПЛА-бутылки для воды, соков, молочных продуктов.

Еще одна группа, полигидрокси-алканоаты (ПГА) – третьи по значимости биоразлагаемые полимеры (в промышленном масштабе ПГА производят около 8 % компаний). Самые значительные представители этого семейства, полигидроксибутират (ПГБ) и полигидроксивалерат (ПГВ), также получают из сахаров. Из них делают упаковочные и нетканые материалы, одноразовые салфетки и предметы личной гигиены, пленки и волокна, связывающие вещества и покрытия, водоотталкивающие покрытия для бумаги и картона.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ИТОГОВОГО КОНТРОЛЯ

1. Дайте определение понятиям «полимер», «мономер», «элементарное звено».
2. Отличие полимеров от олигомеров.
3. Каково влияние молекулярной массы полимера на его свойства?
4. Каково влияние формы макромолекулы на свойства полимера?
5. Опишите промышленные методы синтеза наиболее известных мономеров.
6. Перечислите основные отличия высокомолекулярных соединений от низкомолекулярных.
7. По каким признакам классифицируются полимеры? Приведите примеры соответствующих соединений.
8. Особенности строения неорганических полимеров. Отличие от органических полимеров. Примеры.
9. Опишите основные закономерности процесса полимеризации. Приведите примеры получения конкретных полимеров реакцией полимеризации.
10. Опишите основные закономерности процесса поликонденсации. Приведите примеры получения конкретных полимеров реакцией поликонденсации.
11. Основное отличие реакций поликонденсации от реакций полимеризации.
12. Вещества, которые вызывают протекание реакции полимеризации, называются... (индикаторы, пластификаторы, ингибиторы, инициаторы)? Выберите правильный ответ.
13. Пластификация полимеров, её назначение и методы проведения. Как меняются свойства полимеров?
14. Каково регулярное и нерегулярное строение полимеров и сополимеров? Примеры.
15. Каковы особенности кристаллического и аморфного состояния полимеров? Приведите примеры влияния структуры полимеров на их свойства.
16. Охарактеризуйте особенности аморфного состояния полимеров. Раскройте различные физические состояния аморфных полимеров.
17. Три физических состояния аморфных полимеров. Дайте определение температуры стеклования и температуры текучести.
18. Каковы свойства, получение и области применения поливинилхлорида и тефлона?
19. Отличие термореактивных полимеров от термопластичных. Примеры конкретных полимеров.
20. Как отличить реактопласт от термопласта?
21. Что такое старение полимера?
22. Как изменяются свойства полимеров при повышении температуры?
23. В чём сущность деструкции полимеров? Как меняются свойства полимеров в результате деструкции?

24. Что такое формование полимеров?
25. Какое строение имеет натуральный каучук?
26. Натуральный каучук относится к полимерам паркетного, лестничного, сетчатого или линейного типа?
27. Какое строение имеет синтетический каучук?
28. Каково назначение процессов вулканизации каучука?
29. Какую структуру имеют макромолекулы вулканизированного каучука, в отличие от натурального: регулярную, разветвлённую, сетчатую, линейную? Выберите один правильный ответ.
30. Полиэтилен и полипропилен: получение и свойства.
31. Отличие вулканизированного каучука от невулканизированного (по строению и свойствам).
32. Что называется биополимерами?
33. Что является основой белков?
34. Дайте определение понятию «денатурация белка».
35. Какой моносахарид служит структурным звеном полисахаридов – крахмала, гликогена и целлюлозы?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Савельянов, В. П. Общая химическая технология полимеров [Текст]. / В. П. Савельянов. – СПб.: Профессия, 2000. – 273 с.
2. Шварц, О. Переработка пластмасс [Текст] / О. Шварц, Ф. Эбелинг ; под общей ред. А.Д. Паниматченко. – СПб.: Профессия, 2005. – 320 с.
3. Вольфсон, С. А. От колбы до реактора [Текст] / С. А. Вольфсон. – М.: Химия, 1982. – 224 с.
4. Копылов, В. В. В мире полимеров [Текст] / В. В. Копылов. – М.: Знание, 1983. – 176 с.
5. Коршак, В. В. Технология пластических масс [Текст] / В. В. Коршак. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Химия, 1976. – 608 с.
6. Сутягин, В. М. Химия-физика полимеров [Текст] : учебное пособие / В. М. Сутягин, Л. И. Бондалетова. – Томск: Изд-во ТПУ, 2003. – 208 с.
7. Семчиков Ю. Д. Высокомолекулярные соединения [Текст] : учебник для вузов / Ю. Д. Семчиков. – М.: Академия, 2005. – 368 с.
8. Полуэктова, В. А. Введение в профессию. Технология и переработка полимеров [Текст] : учебно-практическое пособие / В. А. Полуэктова, Н. А. Шаповалов. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2017. – 98 с.

Учебное издание

Смирнова Анастасия Игоревна

Введение в технологии переработки полимеров

Учебное пособие

Редактор и корректор Е. О. Тарновская
Техн. редактор Д. А. Романова

Темплан 2023 г., поз. 5013/23

Подписано к печати 28.03.2023. Формат 60х84/16.
Печать офсетная. Печ. л. 5,2.
Тираж 30 экз. Изд. № 5013. Цена «С». Заказ №

Бумага тип № 1.
Уч.-изд. л. 5,2.

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