

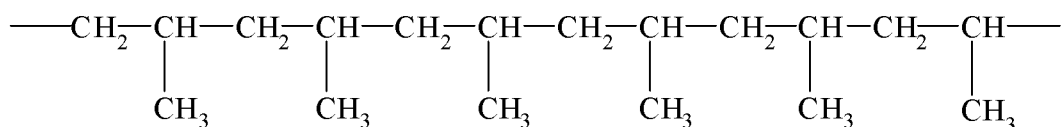
ПОЛИМЕРЫ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ.

Основные понятия химии высокомолекулярных соединений – полимеров.

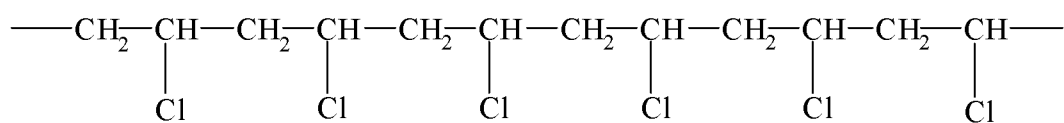
Высокомолекулярные соединения (ВМС) — это химические вещества с большой молекулярной массой, молекулы которых состоят из огромного числа (сотен и даже тысяч) атомов, обычно соединенных между собой ковалентными связями. Такие молекулы называются *макромолекулами*. Несмотря на большое количество атомов, химическое строение макромолекул не так уж сложно, так как они построены из связанных между собой одинаковых, многократно повторяющихся групп атомов — *элементарных звеньев*. Высокомолекулярные соединения часто называют просто *полимерами* (от греч. *poly* — много, *meros* — часть).

Таким образом, *полимеры* - это общее название, данное широкому кругу веществ, обладающих высокой молекулярной массой (обычно > 5000), "комплекс свойств которых остается практически неизменным при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев". *Мономер* — исходное низкомолекулярное соединение, используемое для получения полимеров. *Олигомеры* занимают промежуточное положение между мономерами и полимерами. Они обычно имеют молекулярную массу менее 5000. Физические свойства олигомера изменяются при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев его молекулы.

Глядя на формулы фрагментов макромолекул полипропилена



или поливинилхлорида

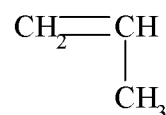
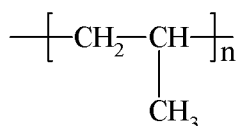


легко понять, что их элементарные звенья, формулами которых отражают состав полимеров – это остатки мономеров, из которых полимеры получены:

у полипропилена

—

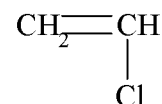
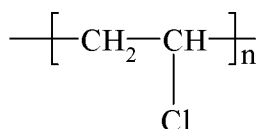
мономер пропилен:



у поливинилхлорида

—

мономер винилхлорид:



Число элементарных звеньев в макромолекуле (n) называется *степенью полимеризации*. Между этой величиной и молекулярной массой полимера (M_n) имеется следующее соотношение: $M_n = n \cdot M_0$, где M_0 — молекулярная масса элементарного звена.

Молекулярная масса полимеров — особенное понятие. Если для обычных химических соединений молекулярная масса — величина постоянная, то для полимеров молекулярная масса — величина среднестатистическая. Это связано с тем, что полимеры обычно состоят из смеси макромолекул, имеющих различные размеры и массу. Поэтому для полимеров пользуются понятием *средней молекулярной массы*.

Классификация, структура и свойства полимеров.

Свойства, проявляемые полимерами, зависят от ряда параметров: состава цепи полимера и групп, находящихся в боковом обрамлении цепи; от длины и структуры основных цепей макромолекул, их гибкости; от расположения отдельных цепей и даже их фрагментов друг относительно друга в объёме полимерного вещества, и некоторых других факторов.

Полимеры могут быть классифицированы различным образом.

1) Природные и синтетические полимеры.

Природные полимеры — полимеры из натуральных материалов, например: белок, целлюлоза, натуральный каучук и др.

Искусственные полимеры – полимеры, которые получены путем химической модификации природных полимеров (например, эфиры целлюлозы).

Синтетические полимеры – полимеры, которые синтезируют из низкомолекулярных веществ, например, полиэтилен, поливинилхлорид, полиамид и др.

2) Органические и неорганические полимеры.

По химическому составу *органическими* называют полимеры, в состав которых входят в основном атомы углерода и водорода в сочетании с атомами кислорода, азота, фосфора, серы и небольшого количества других элементов.

Неорганические полимеры не содержат атомов углерода, например, силикаты, алюмосиликаты и т.д.

3) Гомоцепные и гетероцепные полимеры.

По химическому составу основной макромолекулярной цепи высокомолекулярные соединения делятся на: *гомоцепные*, цепи которых построены из одинаковых атомов, и *гетероцепные*, макромолекулярная цепь которых содержит атомы различных элементов. Если цепи полимеров состоят только из атомов углерода, то такие полимеры называют *карбоцепными*

4) Гомополимеры и сополимеры.

Иногда полимерные цепи бывают построены из разных элементарных звеньев. Такие полимеры называют *сополимерами* в отличие от *гомополимеров*, которые содержат в цепи одинаковые элементарные звенья. Если различные элементарные звенья расположены в главной цепи случайным образом, то сополимеры называются нерегулярными (статистическими). Элементарные звенья могут иметь и строгую последовательность (регулярность). Часто в состав сополимеров входят целые фрагменты (блоки), построенные из элементарных звеньев только

одного вида. Такие сополимеры называются *блоксополимерами*, или *привитыми сополимерами* (рис. 1).

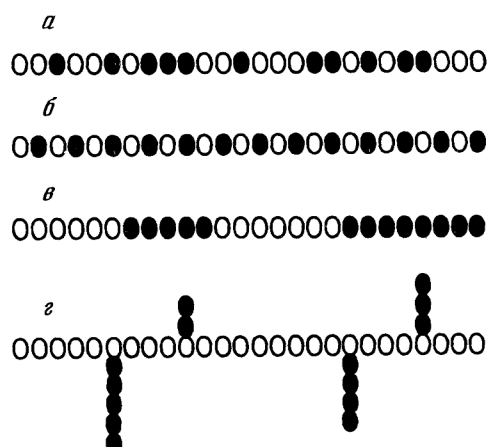
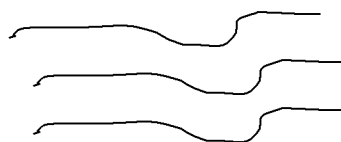


Рис. 1. Схематическое изображение различных типов сополимеров: а – нерегулярный (статистический) сополимер; б – регулярный (чередующийся) сополимер; в – блоксополимер; г – привитый сополимер.

5) Линейные, разветвленные и пространственные

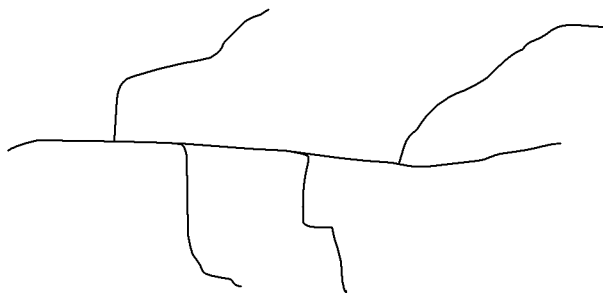
В зависимости от формы макромолекул высокомолекулярные соединения бывают линейными, разветвленными и пространственными (трехмерными).

Линейные макромолекулы можно представить в виде длинных нитей, поперечный размер которых ничтожно мал по сравнению с ее длиной.



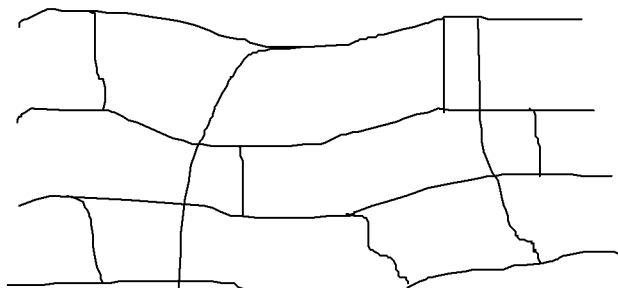
Из природных полимеров линейное строение имеют целлюлоза, натуральный каучук, а из синтетических — полиэтилен, поливинилхлорид, полиамиды и многие другие полимеры.

В *разветвленных* полимерах основная цепь имеет длинные боковые ответвления, длина которых сопоставима с длиной основной цепи:



К таким полимерам относятся некоторые синтетические полимеры и привитые сополимеры:

Пространственные (трехмерные) полимеры построены из соединенных между собой макромолекулярных цепей. В качестве таких «мостиков», осуществляющих поперечную химическую связь, могут выступать отдельные атомы или группы. Такие полимеры называют сетчатыми или «сшитыми». Это резина, фенолформальдегидные, мочевиноформальдегидные полимеры и некоторые другие:



6) Аморфные и кристаллические

В *аморфных* полимерах в твердом состоянии макромолекулы расположены хаотично, и принимают форму взаимопроникающих клубков с ближним порядком расположения элементарных звеньев.

Кристаллическое состояние полимеров возникает при упорядоченной укладке отдельных фрагментов цепей друг относительно друга, при этом можно говорить лишь о степени кристалличности полимера, так как чаще всего в кристаллическом полимере содержится также неупорядоченная аморфная фаза.

7) Термопластичные и термореактивные

Термопластичные полимеры при нагревании до определенной температуры плавятся, т.е. переходят в вязкие жидкости без химических

превращений. При охлаждении они снова возвращаются в исходное состояние, сохраняя первоначальные свойства. К термопластичным полимерам относятся полимеры линейной и разветвлённой структуры.

Термореактивные полимеры при нагревании не плавятся. При достижении определенной температуры начинается разрыв отдельных цепей, в результате за счёт химических превращений, после охлаждения свойства полимера не сохраняются, т.е. происходит деструкция¹. К термореактивным относятся полимеры пространственной структуры.

Физические состояния полимеров.

По характеру поведения при действии механических нагрузок все полимеры делятся на три большие группы.

1. *Текущие* полимеры – необратимо изменяют свою форму под действием даже небольших механических нагрузок, что связано с взаимным перемещением макромолекул (например, полиизобутилен, фенолоформальдегидные полимеры – резола).

2. *Высокоэластичные* полимеры (эластомеры) – обратимо деформируются при воздействии относительно небольших нагрузок. Это связано с тем, что свёрнутые в клубки макромолекулы как-бы «растягиваются», а после снятия нагрузки макромолекула возвращается в свёрнутое состояние. К эластомерам относят каучуки и резину. При нагревании высокоэластичными становятся многие твердые полимеры (полистирол, поливинилхлорид и др.).

3. *Твердые* полимеры – мало изменяют свою форму даже при больших механических нагрузках, т.е. являются упруго-твердыми телами. После снятия нагрузки эти полимеры полностью восстанавливают свою первоначальную форму.

Все кристаллические полимеры могут находиться лишь в твердом и текучем (после плавления) состоянии.

¹ Обычно термин деструкция употребляется для обозначения процессов уменьшения молекулярной массы полимера.

Аморфные полимеры с линейной структурой могут находиться в любом из трех фазовых состояний: стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем (рис. 2) и переходят из одного в другое при изменении температуры. Температурный интервал, в котором происходит переход полимера из высокоэластичного в стеклообразное состояние и обратно, называется *температурой стеклования*, а интервал перехода из высокоэластичного в вязкотекучее состояние – *температурой текучести*. При температуре ниже *температуры хрупкости*, полимер разрушается уже при незначительных механических воздействиях, а при температурах выше *температуры разложения* происходит его термическая деструкция с разрывом макромолекул.



Рис. 2. Изменение состояния аморфных линейных полимеров при изменении температуры, $T_{\text{хр}}$ – температура хрупкости; $T_{\text{ст}}$ – температура стеклования, $T_{\text{т}}$ – температура текучести, $T_{\text{разл}}$ – температура разложения.

Вязкотекучее состояние отсутствует у полимеров пространственной трехмерной структуры, так как химические связи между макромолекулами исключают возможность их взаимного перемещения. Для таких полимеров с ростом числа поперечных связей, соединяющих макромолекулы, снижается и затем полностью исчезает и высокоэластичная деформация.

Для определения температурных границ существования этих состояний изучают зависимость деформации полимера от температуры, на основании которой строят термомеханическую кривую Каргина (рис. 3). Если температурный интервал $T_{\text{ст}} - T_{\text{т}}$ достаточно широк и захватывает обычные температуры, то такие полимеры называют эластомерами, или каучуками (рис. 23а). Полимеры с малым интервалом $T_{\text{ст}} - T_{\text{т}}$, смещенным в область

повышенных температур, называют пластомерами или пластиками (рис. 236).

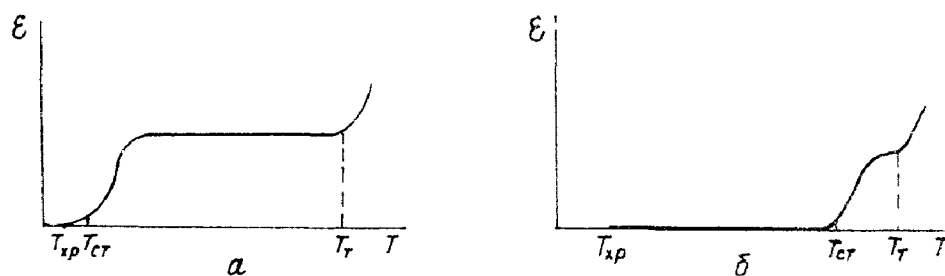


Рис. 3. Схемы термомеханических кривых для эластомера (а) и пластика (б); ϵ - относительная деформация, $T_{хр}$ - температура хрупкости, $T_{ст}$ - температура стеклования, T_r - температура текучести

В строительной практике стеклообразные полимеры используют как твердые пластики, и нижней предельной температурой эксплуатации изделий из них является температура хрупкости ($T_{хр}$), а верхний температурный предел будет определяться приложенной нагрузкой, которую должно выдерживать изделие из него без значительной деформации.

Деструкция полимеров. Основные виды деструкции.

При переработке, а также в процессе эксплуатации изделий из полимеров, происходит постепенное их разрушение — деструкция.

Процесс деструкции необратим и протекает с разрывом химических связей основной макромолекулярной цепи, что приводит к понижению молекулярной массы и приводит к нежелательным изменениям в структуре и физических свойствах полимера и изделий из него, что часто делает полимер непригодным для дальнейшей эксплуатации.

Основными видами деструкции полимеров являются:

Химическая деструкция (под влиянием химических реагентов). Она может протекать под действием воды, спиртов, кислот, щелочей, фенолов, аммиака, кислорода и т. д.

Окислительная деструкция обычно протекает по радикальному цепному механизму. Свободные радикалы появляются сначала за счет окисления кислородом связей С—Н полимерной цепи с образованием полимер-радикалов и дальнейшим разрывом полимерной цепи.

Чаще всего полимер подвергается одновременному действию кислорода и тепла. При этом наблюдается так называемая *термоокислительная деструкция*, имеющая также цепной механизм. Скорость окислительной деструкции зависит от строения полимеров. Так, полимеры, содержащие в цепи кратные связи, быстрее подвергаются окислительной деструкции, чем не содержащие таких связей.

Термическая деструкция протекает при нагревании полимеров, и в значительной степени зависит от их химического строения. Этот процесс чаще всего идет по радикальному механизму и сопровождается разрывом химических связей и снижением молекулярной массы полимера. Для различных полимеров существует свой порог термической устойчивости. Большинство из них разрушается уже при $200 - 300^{\circ}$, но имеются и термостойкие полимеры, как, например, политетрафторэтилен, который выдерживает длительное нагревание при 400° .

Фотохимическая деструкция. Изделия из полимерных материалов при эксплуатации на воздухе всегда подвергаются действию света. Это приводит к их преждевременному «старению», связанному с разрывом полимерной цепи под действием энергии света с длиной волны от 300 до 400 нм. Кислород воздуха при этом способствует окислению полимера (фотоокисление). Наиболее страдают от фотоокисления пленочные материалы и волокна.

Радикационная деструкция происходит под влиянием нейтронов, а также α -, β -, γ -излучения. В результате разрываются химические связи (C—C, C—H) с образованием низкомолекулярных продуктов и радикалов, участвующих в дальнейших реакциях.

Механическая деструкция происходит под действием механических напряжений. Это один из часто встречающихся видов деструкции полимеров, так как полимерные материалы при эксплуатации могут подвергаться самым разным видам деформации. При механической деструкции происходит

изменение структуры и свойств полимеров, связанное с разрывом макромолекул.

С целью предупреждения, или замедления старения полимеров к ним добавляют различные *стабилизаторы*: антиоксиданты, фотостабилизаторы, антирады, пассиваторы и т.д.

Большинство полимерных материалов, применяемых в строительстве, являются горючими. Для уменьшения горючести, к полимерам добавляют *антипирены*.

Пластмассы.

Полимеры в чистом виде при производстве строительных материалов применяются крайне редко. Из них обычно составляют соответствующие композиции – пластмассы, в которых ***полимеры выполняют роль связующего вещества.***

Пластмассы - это сложные композиции на основе полимеров, которые включают наполнители, пластификаторы, красители, стабилизаторы и другие компоненты.

Наполнители – инертные вещества, повышают твердость и прочность на разрыв, устойчивость к истиранию, удешевляют изделия из пластмасс. Бывают порошкообразные, волокнистые, листовые наполнителями.

Пластификаторы – вещества, увеличивающие пластичность смеси и тем самым облегчающие формование из нее изделий.

Стабилизаторы делают свойства пластмасс или изделий из них неизменными на длительный период. Они препятствуют их разложению, как в процессе переработки, так и при воздействии тепла, света, атмосферных факторов и т.д.

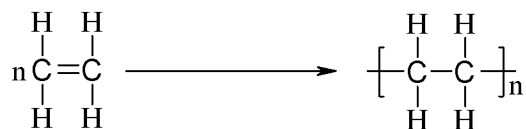
Катализаторы ускоряют процессы отверждения пластмасс.

Красители (пигменты) придают пластмассам определенный цвет.

Основные виды полимеров и их применение в строительстве.

Полиэтилен $[\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}]_n$

Полиэтилен (ПЭ) получают полимеризацией этилена:



Полиэтилен производят в виде двух модификаций:

Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП, PELD).

Полиэтилен высокой плотности (ПЭВП, PEHD) является более жёстким, чем ПЭНП, имеет большую прочность на разрыв.

ПЭ – термопластичный полимер линейной структуры. Температура хрупкости ПЭ $-70 \text{ — } -150^0$, температура плавления $103 \text{ — } 135^0$. Температурный интервал применения $-55 \text{ — } +100^0$

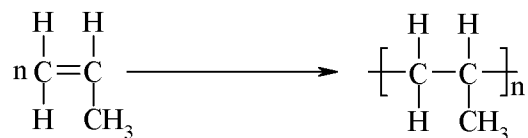
Термическая деструкция ПЭ не происходит до 290^0 , и ускоряется только при $>390^0$. Термоокислительная деструкция происходит уже при $>150^0$. Наибольшее воздействие на ПЭ оказывает солнечный свет, под действием которого происходит фотодеструкция, он становится хрупким. Незащищённый от света ПЭ имеет срок службы до 2–3 лет. Устойчивость к воздействию света можно повысить введением в ПЭ пигментов, частично поглощающих световое излучение. Так срок службы ПЭ при введении 1% сажи превышает 20 лет.

Это один из наиболее распространенных и дешевых полимеров.

Полиэтилен находит широкое применение в строительстве. Полиэтиленовая пленка широко используется для гидроизоляции и упаковки. Эта же пленка, пропускающая $> 90\%$ ультрафиолетового излучения, используется при сооружении теплиц. Вспененный пористый ПЭ используют как звуко- и теплоизолирующий материал. Из полиэтилена изготавливаются трубопроводы и ёмкости для воды и агрессивных жидкостей (кислот, щелочей и т. д.), оболочки кабелей, шланги, а также различные декоративные плитки и покрытия для защиты от атмосферных воздействий и коррозии.

Полипропилен $[-CH_2-CH(CH_3)-]_n$

получают полимеризацией пропилена

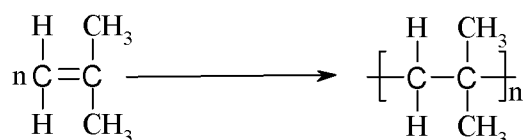


Полипропилен (ПП, PP) – термопластичный полимер линейной структуры. Температура стеклования ПП $-10 \text{ — } -20^0$, температура плавления $164 \text{ — } 174^0$. Температурный интервал применения $-25 \text{ — } +140^0$. Термическая деструкция ПП начинается при 300^0 .

Полипропилен – самый лёгкий из синтетических полимеров. Изделия из ПП отличаются хорошей износостойкостью. В сравнении с ПЭ, полипропилен отличается значительно большей механической прочностью, что позволяет применять его для изготовления деталей машин, арматуры, водопроводных труб и ёмкостей для жидкостей, контейнеров для хранения и перевозки грузов, а также в качестве облицовочного материала с антикоррозионными и декоративными свойствами. Вспененный полипропилен используют для теплоизоляции. Особое значение для строительства имеет полипропиленовая пленка, имеющая прочность и жёсткость выше, чем полиэтиленовая (поэтому ее можно получать более тонкой). Плёнки из ПП обладают низкой газо- и паропроницаемостью и используются для антикоррозионной гидроизоляции подземных конструкций. ПП используют для изготовления волокон, веревок и канатов.

Полиизобутилен $[-CH_2-C(CH_3)_2-]_n$

получают полимеризацией изобутилена



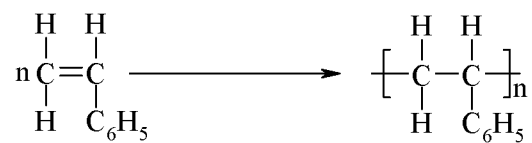
Полиизобутилен (ПИБ, PIB) – термопластичный полимер линейной структуры. Температура стеклования ПИБ -70^0 . Температурный интервал применения: $-50 \text{ — } +70^0$.

Низкомолекулярный полиизобутилен применяется в основном для изготовления различных лаков и клеев. Полиизобутилен также применяется в виде гидроизоляционных пленок, прокладочных материалов при сооружении фундаментов и для гидроизоляционных работ при постройке автомобильных дорог. ПИБ смешивается в любых соотношениях с каучуками, ПЭ, поливинилхлоридом, фенолформальдегидными смолами. Такие смеси используют в качестве уплотнительного материала, для приготовления клеев, водостойких тканей, герметизирующих составов.

На основе полиизобутилена получают мастики, служащие для герметизации вертикальных и горизонтальных стыков крупнопанельных зданий и для гидроизоляции стыков при ремонте существующих зданий.



получают полимеризацией стирола



Полистирол (ПС, PS) – термопластичный полимер линейной структуры. Температура стеклования ПС $+93^{\circ}$. Температура плавления $+242^{\circ}$. Температурный интервал применения: $+10 — +200^{\circ}$.

ПС является хрупким полимером и имеет невысокую теплостойкостью. Изделия из полистирола изменяют свою форму под действием механической нагрузки уже при температуре выше 85°C , а при температурах выше 200°C быстро происходит термоокислительная, а выше 250°C – термическая деструкция с выделением мономера, пожелтением, снижением молекулярной массы. При комнатной температуре деструкция полистирола на свету протекает медленно, в темноте — практически исключена.

Полистирол применяют для изготовления декоративных стекол и цветных плиток и панелей для облицовки стен. Пенополистирол (пенопласт) используют в строительстве в качестве звуко- и теплоизоляционного материала. Вспененные гранулы полистирола используют в качестве

заполнителя при получении легкого бетона. Из полистирола также изготавливают латексные краски, эмали для внутренней отделки стен, гидроизоляционные пленки, антикоррозионные покрытия для защиты древесины, бетонных и кирпичных поверхностей от коррозии.

Сополимеры стирола

Стирол легко сополимеризуется с большинством виниловых мономеров. Наиболее распространены сополимеры стирола с бутадиеном $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ и акрилонитрилом $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{C}\equiv\text{N})$.

Ударопрочный ПС – привитой сополимер стирола с бутадиеновым или бутадиен-стирольным каучуком (содержание каучука 3–12%).

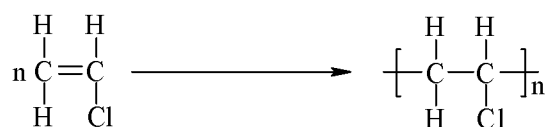
Из ударопрочного ПС получают листы, пленки, трубы и профильные изделия, применяемые для изготовления корпусов и деталей некоторых машин, ёмкостей, канализационных труб и другого санитарно-технического оборудования.

Сополимер стирола с акрилонитрилом (САН) – содержит ~24% акрилонитрильных звеньев. Применяют для изготовления предметов, способных работать при более высоких температурах, чем ПС, и при этом обладающих повышенной масло- и бензостойкостью.

Акрилонитрил-бутадиен-стирольные (АБС) сополимеры – содержат 2–25% бутадиенового каучука, 15–30% акрилонитрильных и 45–83% стирольных звеньев. Отличаются более высокими прочностью и жесткостью, применяют в производстве крупных деталей, корпусов, контейнеров, облицовочных плиток, сантехоборудования, арматуры, мебели и т.д.

Поливинилхлорид $[\text{—CH}_2\text{—CH}(\text{Cl})\text{—}]_n$.

получают полимеризацией винилхлорида:



Поливинилхлорид (ПВХ, PVC) – термопластичный полимер линейной структуры. Имеет невысокую термическую стойкость, уже при температурах выше 100⁰ он разлагается с выделением хлористого водорода (HCl).

ПВХ перерабатывают как в жесткие непластифицированные (*винипласт*), так и в мягкие, пластифицированные (*пластикат*), материалы и изделия. Поливинилхлорид не воспламеняется и легко поддается сварке.

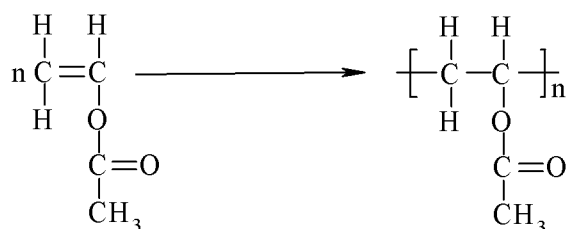
Винипласт – жёсткий продукт переработки ПВХ, содержащий стабилизаторы, смазки, пигменты, минеральные наполнители. Температурный интервал применения: –20 — +60⁰.

Его используют как конструкционный коррозионностойкий материал для изготовления химической аппаратуры и коммуникаций, вентиляционных воздуховодов, труб, фиттингов, а также для покрытия полов, облицовки стен, тепло- и звукоизоляции (пенополивинилхлорид), изготовления плинтусов, оконных переплетов и других строительных деталей. Из прозрачного винипласта изготавливают объемную тару для пищевых продуктов, бутылки и др.

Пластикат – продукт переработки ПВХ, содержащего помимо компонентов, используемых при получении винипласта, еще 30 – 90% (по отношению к ПВХ) пластификатора. Температурный интервал применения: –40 — +70⁰.

Используют его для изготовления изоляции и оболочек для электропроводов и кабелей, для производства шлангов, линолеума и плиток для полов, материалов для облицовки стен и обивки мебели, погонажно-профильных изделий, искусственной кожи. Пластикат с повышенной теплостойкостью используют для производства волокон.

Поливинилацетат $[-CH_2-CH(OC(O)CH_3)-]_n$
получают полимеризацией винилацетата.

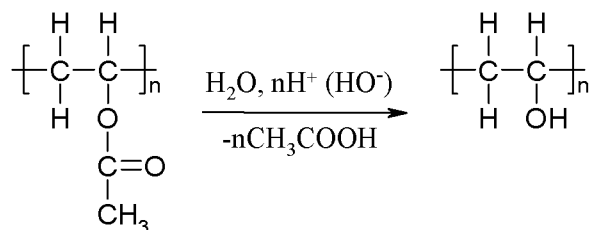


Поливинилацетат (ПВА, PVA) – термопластичный полимер линейной структуры. Температура стеклования ПВА $+28^{\circ}$. Температурный интервал применения: $-5 \text{ — } +170^{\circ}$. ПВА устойчив к старению в атмосферных условиях, а при температурах выше 180° деструктирует с отщеплением уксусной кислоты.

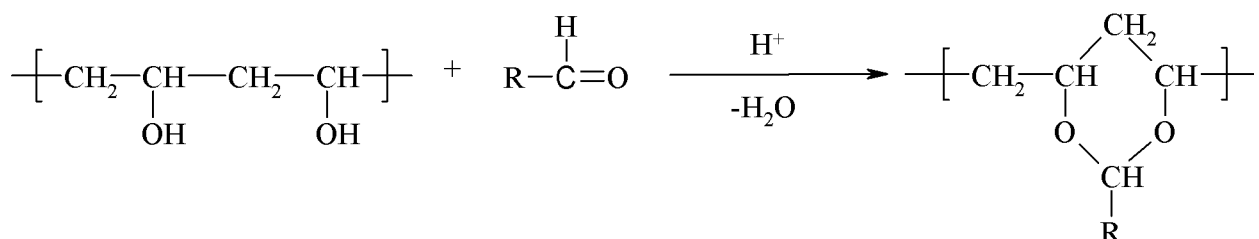
ПВА используют в качестве пленкообразующих покрытий для дерева, ткани, бумаги (моющиеся обои), черепицы и керамики для придания им гидрофобных свойств. Растворы ПВА в органических растворителях используют в качестве лаков и клеев. Из поливинилацетатной дисперсии изготавливают вододисперсионные краски для внутренней и наружной покраски, клеи, шпатлевки, грунтовки, штукатурки. ПВА вводят в состав полимерцементных и полимербетонных покрытий, используют для получения бесшовных полов, не боящихся влаги. ПВА входит в состав пропиточных препаратов для предохранения древесины от гниения. Сополимеры ПВА с винилхлоридом используют при производстве линолеума.

Поливиниловый спирт $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-]_n$

получают кислотным или щелочным гидролизом поливинилацетата:



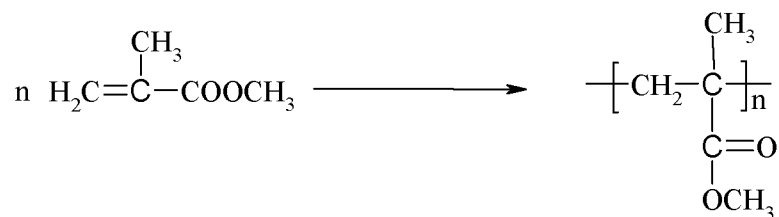
Поливиниловый спирт – термопластичный полимер линейной структуры, растворимый в воде. Для устранения растворимости в воде, поливиниловый спирт подвергают химической обработке альдегидами, в результате чего образуются нерастворимые *поливинилацетали*:



Поливинилацетали: чаще всего поливинилформаль ($\text{R} = \text{H}$) и поливинилбутираль ($\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$) служат для производства высококачественных изоляционных лаков, прочных, прозрачных и гибких пленок для склеивания силикатных стекол (при изготовлении трехслойного бесосколочного стекла «триплекс»). Они являются составными частями многих клеев, например БФ-2, БФ-6 и др. Такие клеи, называемые конструкционными, могут прочно соединять металлы, пластмассы, дерево и силикатные материалы.

Полиметилметакрилат $[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3)-]_n$

получают радиальной полимеризацией метилметакрилата:

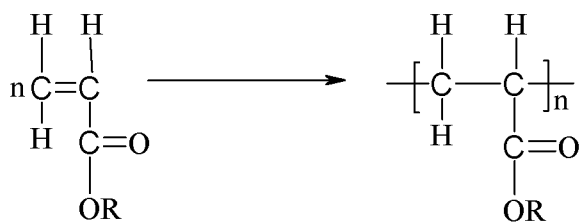


Полиметилметакрилат (ПММА, РММА) – термопластичный прозрачный полимер линейной структуры. Температура стеклования ПММА $+110 - +120^\circ$, температура плавления $160 - 170^\circ$. Температурный интервал применения: $-20 - +150^\circ$.

Выпускают ПММА в основном в виде листов, называемых органическим стеклом или плексигласом.

Полиакрилаты $[\text{—CH}_2\text{—CH(COOR)—}]_n$ ($R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{n-C}_4\text{H}_9$)

получают полимеризацией соответствующих акрилатов:

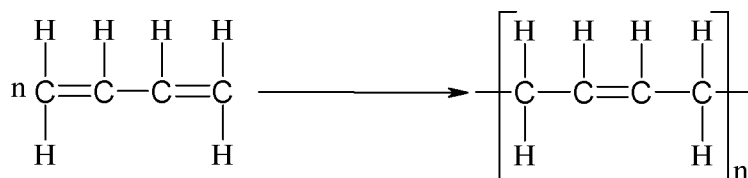


Полиакрилаты – термопластичные полимеры линейной структуры, отличаются химической стойкостью и устойчивы к свету и кислороду.

Полиакрилаты и их сополимеры используют для получения листовых слоистых пластиков и пленочных гидроизоляционных материалов. На их основе изготавливают акриловые герметики для внутренних и наружных работ. Водные дисперсии полиакрилатов используют для получения лакокрасочных материалов, клеев и пропиточных составов для бумаги, дерева, кожи и тканей. Акриловые дисперсии придают бетону и другим пористым строительным материалам водонепроницаемость; их используют в качестве грунтовок при внутренней окраске стен, и для изготовления вододисперсионных красок.

Полибутадиен (бутадиеновый каучук) $[\text{—CH}_2\text{—CH=CH—CH}_2\text{—}]_n$

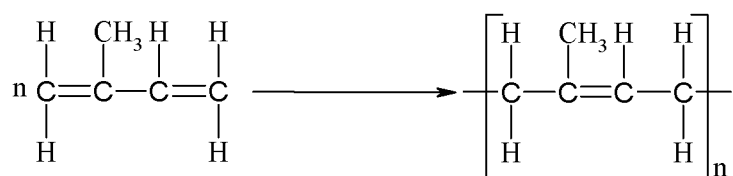
получают полимеризацией бутадиена-1,3.



Полибутадиен (ПБ) имеет высокую износостойкость. Он используется для изготовления маслостойких прокладок, уплотнений. Вулканизацией каучуков получают резину.

Полиизопрен $[\text{—CH}_2\text{—C(CH}_3\text{)=CH—CH}_2\text{—}]_n$

получают полимеризацией изопрена (2-метил-бутадиена-1,3):

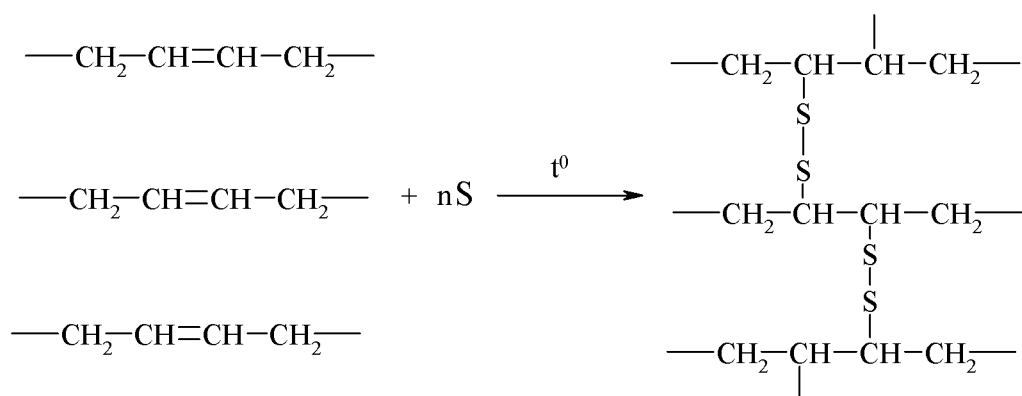


Синтетический полиизопреновый каучук близок по свойствам к натуральному каучуку. Его вулканизацией получают резину.

Резина

Резина — композиционный материал, получаемый смешиванием каучуков с различными наполнителями (25 – 50%), пластификаторами (5 – 15%), антиоксидантами (1 – 2%) и вулканизующими агентами (1 – 3%) с последующей вулканизацией (сшиванием) при температурах 70 – 130°.

При вулканизации протекают реакции с размыканием двойных связей в основных цепях каучука и образованием поперечных сшивок между цепями. Например, сера и ее производные реагируют с молекулами бутадиенового каучука следующим образом:



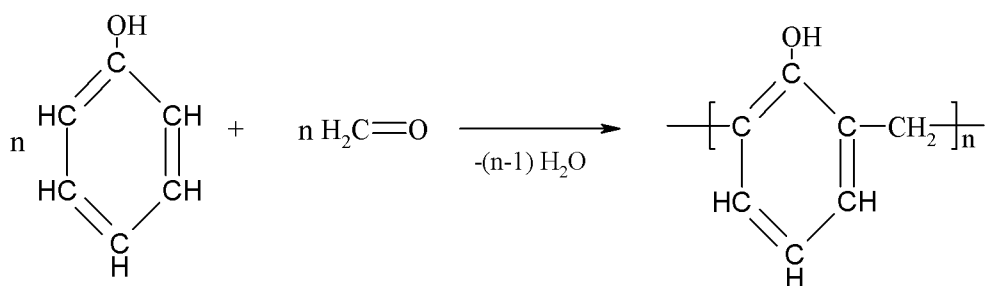
Таким образом, образуется полимер пространственной структуры. С увеличением частоты поперечных сшивок между цепями каучука возрастает жесткость и снижается эластичность резиновых изделий.

Резиновые изделия используют в строительной технике для изготовления шкивов, транспортерных лент, прокладок, манжет, уплотнителей и т.д.

Фенолформальдегидные полимеры (смолы)

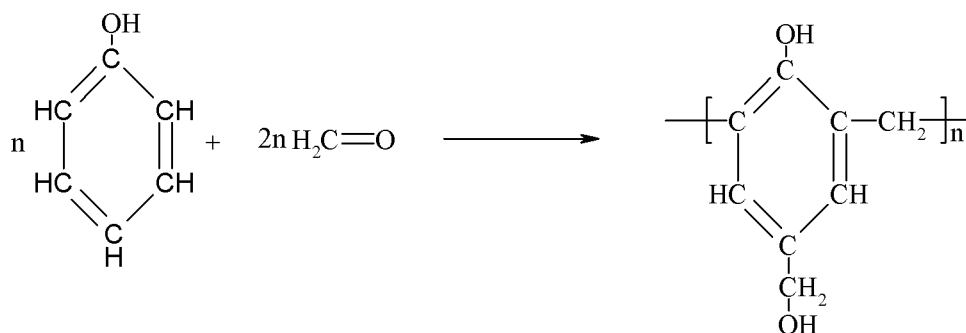
Фенолформальдегидные смолы (ФФС) получают ступенчатой полимеризацией (поликонденсацией) фенола C_6H_5OH и формальдегида $CH_2=O$. В зависимости от соотношения компонентов и условий процесса поликонденсации образуются *новолачные* или *резольные* смолы.

Новолачные смолы образуются при нагревании смеси небольшого избытка фенола с формальдегидом (молярное соотношение 6 : 5 или 7 : 6) в присутствии кислотного катализатора:



Новолачные смолы имеют линейную структуру, термопластичны.

Резольные смолы получают при небольшом избытке формальдегида с использованием щелочного катализатора:

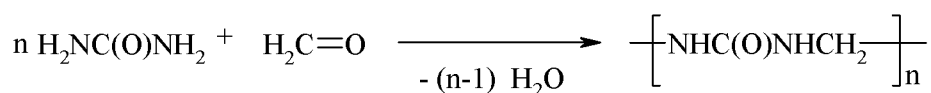


Резольные смолы также имеют линейную структуру, но являются термореактивными. При нагревании до 150–170⁰ они твердеют, становятся неплавкими и нерастворимыми в результате «сшивания» линейных молекул и образования сшитого пространственного термореактивного полимера – *резита*.

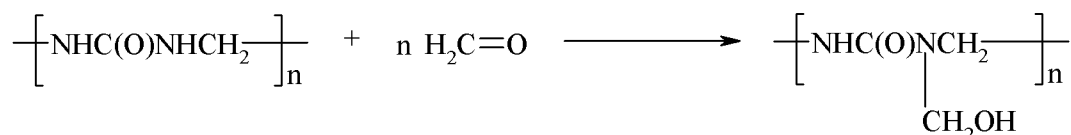
ФФС широко применяются в строительстве. Их используют для производства клеев, спиртовых лаков, эмалей, красок и политуры, твердых древесноволокнистых и древесностружечных плит, для изготовления сотовых пласт и стеклотекстолита, а также в составе композитных материалов в производстве крупногабаритных панелей и плит для стен и перекрытий зданий, сборных конструкций складов, гаражей и т. д.

Мочевиноформальдегидные полимеры (смолы).

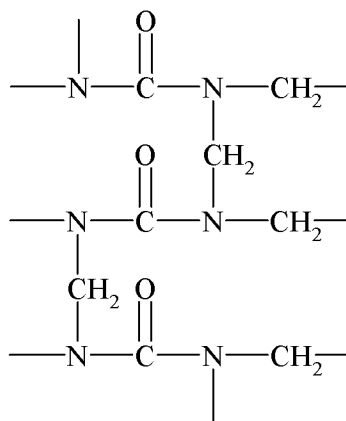
Указанные смолы (МФС) получают ступенчатой полимеризацией (поликонденсацией) мочевины (карбамида) $\text{H}_2\text{NC(O)NH}_2$ и формальдегида $\text{CH}_2=\text{O}$.



Атомы водорода NH-группы линейного полимера могут далее замещаться метилольными (CH_2OH) группами в присутствии избытка формальдегида:



Структура конечного продукта, как и при конденсации ФФС, зависит от соотношения мочевины и формальдегида в исходной смеси. Так при нагреве линейного полимера в присутствии избытка формальдегида образуется трехмерный сетчатый полимер:

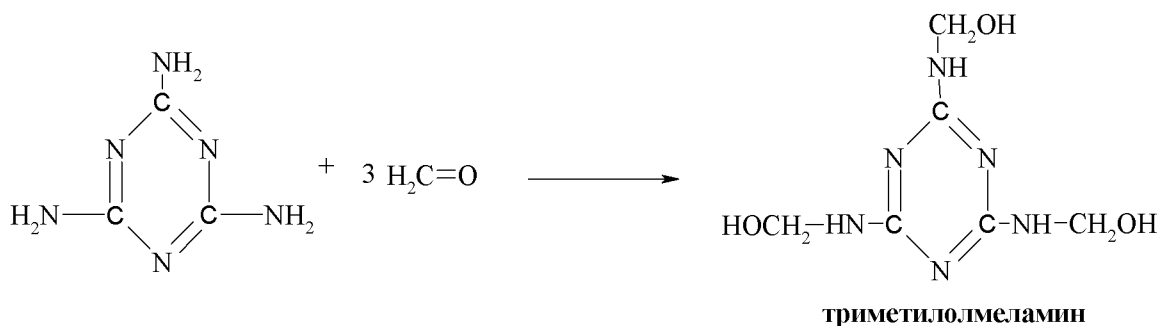


Эти полимеры применяют для получения лаков, клеев, пористых материалов и слоистых пластиков с использованием ткани, бумаги и стеклоткани. Пластические массы на основе МФС называют аминопластами. МФС входят в состав облицовочных и древесностружечных плит, искусственного мрамора (в качестве связующего для цемента и мраморной крошки), термо- и огнестойких пенопластов (мипора), применяющихся в качестве термоизоляционных материалов.

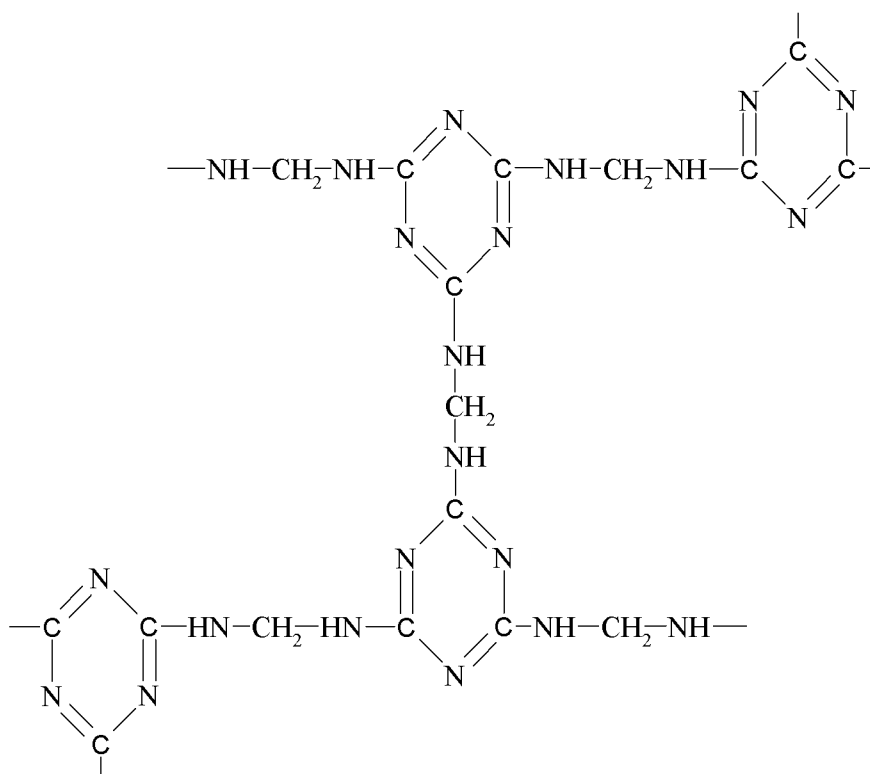
Меламиноформальдегидные полимеры (смолы)

получают ступенчатой полимеризацией (поликонденсацией) меламина с формальдегидом $\text{CH}_2=\text{O}$ (молярное соотношение 1 : 3).

Меламин и формальдегид реагируют, образуя метилольные производные меламина:



Конденсация метилольных производных меламина с большим количеством меламина приводит к получению линейного водорастворимого полимера. Этот полимер при дальнейшей конденсации с избытком формальдегида образует нерастворимый трехмерный сетчатый полимер.



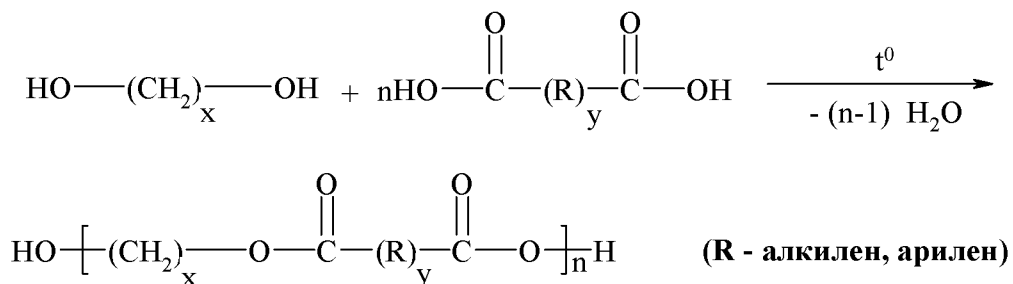
Смесь меламиноформальдегидных и фенолоформальдегидных полимеров в сочетании с древесным шпоном, целлюлозой, тканью или бумагой употребляют для производства бумажно-слоистых пластиков и облицовочных плиток. Меламиновые смолы используют также в производстве древесностружечных и древесноволокнистых плит.

Модифицированные меламиноформальдегидные полимеры используются в качестве лаков холодной и горячей сушки, обладающих

высокой водо- и атмосферостойкостью. Меламиноформальдегидные полимеры широко применяются для получения водостойкой бумаги.

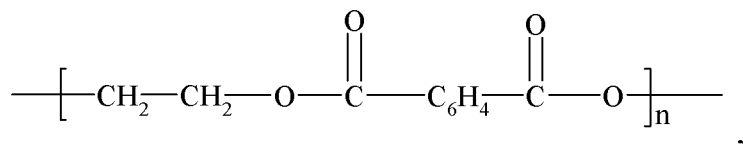
Полиэфиры (сложные полиэфиры)

Сложные полиэфиры (polyesters) получают поликонденсацией гликолей (многоатомных спиртов) с двухосновными карбоновыми кислотами или их ангидридами:



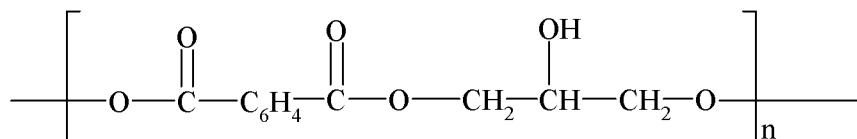
Наиболее распространенными промышленными полиэфирами являются: полиэтилентерефталат и глифталевые (алкидные) полимеры.

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ, PET) – линейный термопластичный полимер:



его широко используют для получения пленок, волокон (лавсан, терилен, дакрон), изготовления различных ёмкостей.

Глифталевые полимеры в зависимости от соотношения исходных веществ могут образовываться в виде линейного полиглицерофталата:

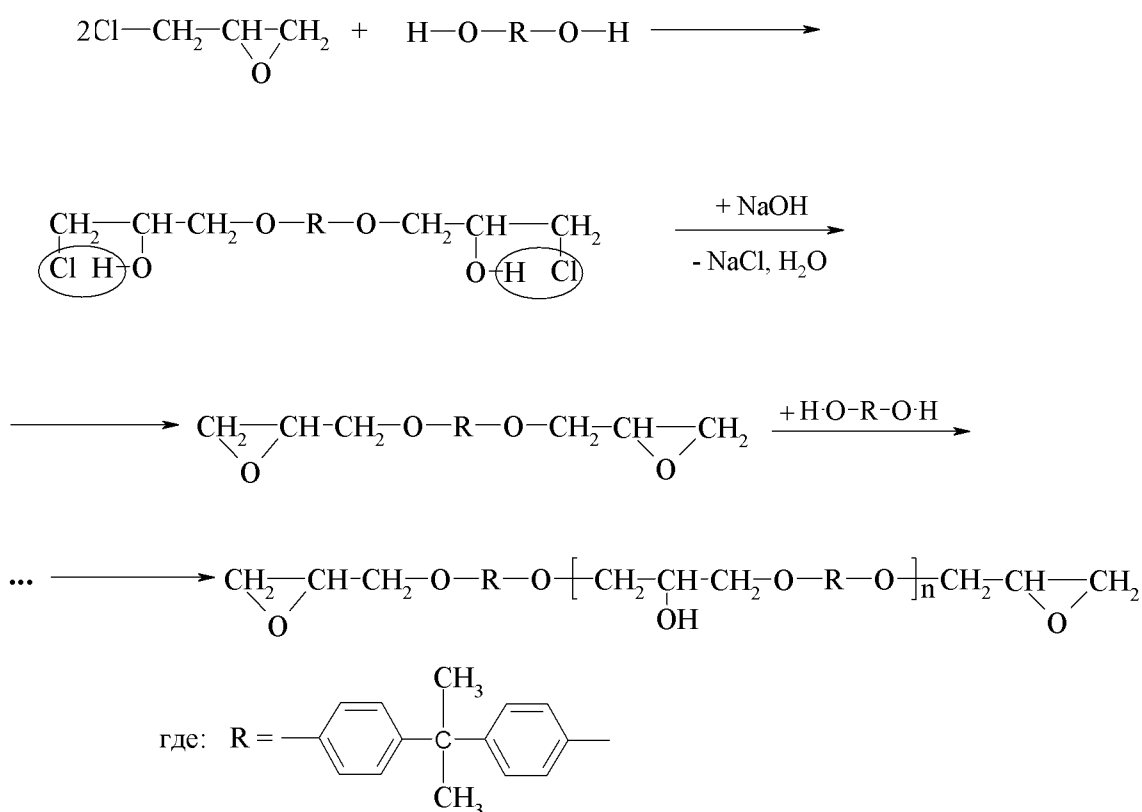


или в виде полиэфира пространственного строения (при избытке фталевого ангидрида).

Глифталевые полимеры используются при изготовлении лаков, эмалей, клеев, грунтовок и мастик, а также для производства алкидного линолеума и замазок для футеровок.

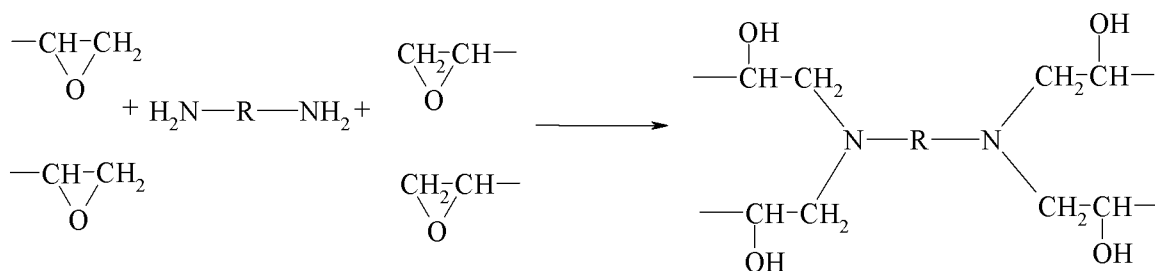
Эпоксидные полимеры.

Эпоксидные полимеры – это простые полиэфиры (polyethers). Один из самых распространенных эпоксидных полимеров (или эпоксидных смол) получают из эпихлоргидрина глицерина и бисфенола А (диана).



Полученные эпоксидные смолы представляют собой линейные термопластичные полимеры в виде вязких жидкостей или твердых хрупких веществ. Наличие в этих полимерах остаточных оксиэтиленовых и гидроксильных групп позволяет производить отверждение различными веществами, способными реагировать с этими группами. К таким отвердителям относятся полиамины и другие вещества.

Схема реакции отверждения:

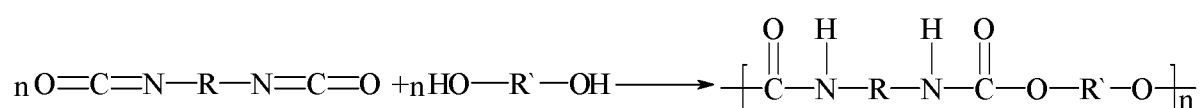


При отверждении эпоксидные полимеры приобретают пространственную трехмерную структуру, становятся нерастворимыми и термореактивными.

На их основе готовят различные связующие для производства пластических масс (в основном, стеклопластиков), конструкционные клеи и клеевые композиции с добавлением пластификаторов, эмали и шпаклевки, лакокрасочные материалы, химические мастики, замазки и полимербетоны. Их используют также для гидроизоляции железобетонных сооружений и антикоррозионной защиты металлических конструкций.

Полиуретаны $[\text{—C(O)—N(H)—R—N(H)—C(O)—O—R'—O—}]_n$

получают ступенчатой полимеризацией ди- или полиизоцианатов с многоатомными спиртами.



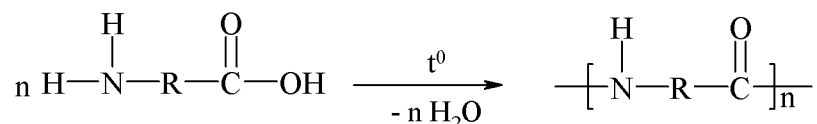
При использовании диизоцианатов получают полиуретаны (ПУ) линейной структуры, из полиизоцианатов — пространственные термореактивные ПУ.

Применяют ПУ для приготовления антикоррозионных лаков и лаков для полов, клеев, замазок и мастик, обладающих высокой адгезией к различным материалам, например, для приклеивания поливинилхлоридного пластика к бетону и металлу. Из ПУ также изготавливают строительную монтажную самоотверждающуюся (в процессе трехмерной полимеризации)

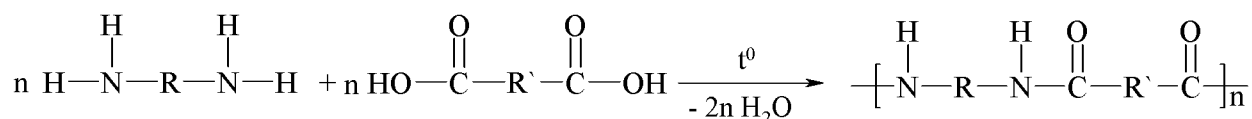
пену. Газонаполненные полиуретаны (пенополиуретаны, поролон) находят применение в качестве тепло- и звукоизоляционных материалов.

Полиамиды.

Полиамиды (ПА) получают ступенчатой полимеризацией (поликонденсацией) аминокарбоновых кислот:



или диаминов с дикарбоновыми кислотами:



(где R, R' – двухвалентный органический радикал); а также полимеризацией лактамов аминокарбоновых кислот:

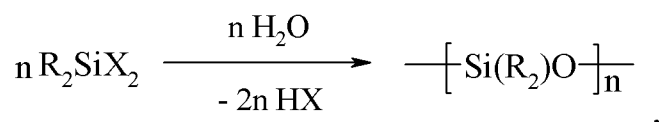


ПА являются в основном термопластичными линейными полимерами.

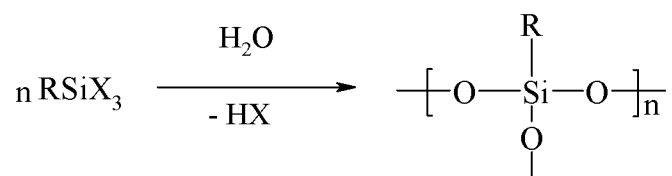
ПА применяют в основном для получения волокон и пленок с высокой прочностью, устойчивостью к истиранию, гниению, действию бактерий и моли. Полиамиды используют в качестве связующих для высокопрочных пластмасс. Из них изготавливают детали строительных машин (шестерни, подшипники, и др.) с повышенной жесткостью, устойчивые к деформациям при механических нагрузках в диапазоне температур от -60 до 150^0 . При использовании в качестве наполнителя стеклоткани (50 – 70%), получают высокопрочные стеклопластики.

Кремнийорганические (силиконовые) полимеры

получают гидролитической поликонденсацией органохлор– или органоалкоксисиланов RSiX_3 или R_2SiX_2 , где R – алкил (чаще всего – CH_3 или C_2H_5), арил; X – хлор или алкокси-группа. При использовании дифункциональных органосиланов, образуются полимеры линейной структуры:



Полиорганосилоксаны пространственной структуры можно получить, используя трифункциональные органосиланы:



Кремнийорганические полимеры применяются при создании лаков и клеев, эмалей, обладающих жаростойкими и атмосферостойкими свойствами, а также при изготовлении водостойких строительных герметиков, стеклотекстолита и других материалов, применяющихся в строительстве. Олигомерные кремнийорганические жидкости используют в качестве низко- и высокотемпературных смазок, а также как высокоэффективные водоотталкивающие агенты для поверхностной или внутренней гидрофобизации строительных материалов, и с целью повышения их коррозионной устойчивости.