

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій  
Кафедра хімії і хімічної технології

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ  
Завідувач випускової кафедри  
\_\_\_\_\_ А. Галстян  
“ \_\_\_\_ “ \_\_\_\_\_ 2020 р.

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА  
(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)**

ВИПУСКНИКА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ МАГІСТР

за спеціальністю: 161 «Хімічні технології та інженерія»  
освітньо-професійної програми «Хімічні технології високомолекулярних  
сполук»

**Тема: «Вплив фізико-хімічних властивостей полімерів на їх застосування  
в нафто-хімічній галузі»**

Виконавець: студент групи ХС 206 М Теодорович О. Є. \_\_\_\_\_

Керівник: к.т.н., доц. Спаська О. А. \_\_\_\_\_

Консультант розділу «Охорона праці»: \_\_\_\_\_ Халмурадов Б. Д.

Консультант розділу «Охорона навколишнього  
середовища»: \_\_\_\_\_ Гай А.Є.

Нормоконтролер: \_\_\_\_\_ доц. Максимюк М. Р.

КИЇВ 2020

НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет екології інженерії та технологій

Кафедра хімії і хімічної технології

Спеціальність: 161 «Хімічні технології та інженерія»

ОПП «Хімічні технології високомолекулярних сполук»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

\_\_\_\_\_ А.Галстян

“ \_\_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2020р.

### **ЗАВДАННЯ**

#### **на виконання кваліфікаційної роботи**

Теодоровича Олега Євгенійовича

1. Тема роботи: “Вплив фізико-хімічних властивостей полімерів на їх застосування в нафто-хімічній галузі” затверджена наказом ректора від “ 02 ” жовтня 2020р. № 1897/ст
2. Термін виконання роботи: з 05.10.2020 по 31.12.2020.
3. Вихідні дані до роботи:
  - ксантанова смола;
  - желатин
4. Зміст пояснювальної записки: Вступ. Розділ 1. Вплив будови полімерів на їх властивості. Розділ 2. Одержання полімерів у виробничих умовах. Розділ 3. Експериментальна частина. Вплив фізико-хімічних властивостей полімерів на сфери їх застосування у нафто-хімічній галузі. Розділ 4. Вплив на навколишнє середовище компонентів виробництва полімерів та при їх утилізації. Розділ 5. Охорона праці. Висновки. Список бібліографічних посилань використаних джерел.
5. Перелік обов'язкового графічного (ілюстрованого) матеріалу: таблиці, графіки, діаграми, рисунки.

## 6. Календарний план-графік

/п	Завдання	Термін виконання	Підпис керівника
1.	Пошук та огляд літератури.	25.09.2020 - 27.10.2020	
2.	Підготовка зразків до експерименту.	01.10.2020 - 05.10.2020	
3.	Нанесення ксантанової смоли на понтон приладу.	06.10.2020 - 13.10.2020	
4.	Проведення вимірювань утримання полімерних поверхонь різних типів.	14.10.2020 - 18.10.2020	
5.	Проведення випробувань міцності ПАР.	19.10.2020 - 20.11.2020	
6.	Підготовка та нанесення ПАР на прилад установки.	21.11.2020 - 25.11.2020	
7.	Визначення проникнення парів вуглеводневих речовин через плівку ПАР.	26.11.2020 - 27.11.2020	
8.	Розгляд питань з охорони навколишнього середовища та охорони праці.	28.11.2020 - 29.12.2020	
9.	Обробка і обговорення результатів досліджень.	29.11.2020 - 01.12.2020	
10.	Оформлення пояснювальної записки і підготовка до захисту.	02.12.2020 - 19.12.2020	

7. Консультанти з окремих розділів.

Розділ	Консультант (посада, П.І.Б.)	Дата, підпис	
		Завдання видав	Завдання прийняв
Охорона праці	к.м.н., доц. Халмурадов Б.Д.		
Охорона навколишнього середовища	к.ф-м.н., доц. Гай А.Є.		

Дата видачі завдання: "05" жовтня 2020р.

Керівник дипломної роботи \_\_\_\_\_ к.т.н., доц.Спаська О.  
А.

Завдання прийняв до виконання \_\_\_\_\_ Теодорович О.Є.

## РЕФЕРАТ

1. Пояснювальна записка до дипломної роботи: «Вплив фізико-хімічних властивостей полімерів на їх застосування в нафто-хімічній галузі»: 92 сторінки, 5 таблиць, 8 рисунків, 70 використаних джерел.

ПОЛІМЕРИ, ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ, РЕАКТОР, АПАРАТ ДЛЯ ПРОМИВАННЯ ПОЛІКОНДЕНСАЦІЯ В РОЗЧИНІ, БІСФЕНОЛ А

Мета дипломної роботи – дослідження властивостей полімерів з метою подальшого їх використання в нафтохімічній галузі.

Об'єкт дослідження – зразки полімерних матеріалів та полімерних систем

Предмет дослідження – фізико-хімічні властивості та реакційна здатність полімерних зразків.

У дипломній роботі наведено структуру та синтез полімерів, приклади синтезу кополімерів, надано оцінку фізико-хімічним властивостям полімерів та розглянуто сфери їх застосування в нафтохімічній галузі.

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	8
РОЗДІЛ 1 ВПЛИВ БУДОВИ ПОЛІМЕРІВ НА ЇХ ВЛАСТИВОСТІ.....	9
1.1. Структура полімерів та її особливості.....	9
1.2. Термодинаміка і кінетика кристалізації та плавлення полімерних структур.....	21
1.3. Фізико-хімічні властивості синтетичних та біополімерів.....	28
Висновки до розділу 1.....	51
РОЗДІЛ 2. ЗАСТОСУВАННЯ ПОЛІМЕРНИХ ТЕХНОЛОГІЧНИХ РОЗРОБОК У НАФТО-ХІМІЧНІЙ ГАЛУЗІ.....	52
2.1. Способи застосування полімерних покриттів та понтонів при зберіганні рідких вуглеводневих сполук.....	53
2.2. Відомі методи й методики створення захисних поверхнево-активних систем, стабілізованих полімерними структурами для зберігання пального.....	57
2.3. Методика визначення плівкотвірних властивостей полімер.....	60
2.4. Методика визначення ізолюючої здатності плівкоутворюючих полімерних покриттів.....	64
Висновки до розділу 2.....	65
РОЗДІЛ 3. ....	66
3.1. Плівкотвірні властивості ряду полімерних зразків.....	66
3.2. Ізолююча здатність плівкоутворюючих полімерних покриттів.....	68
Висновки до розділу 3.....	70
РОЗДІЛ 4. ВПЛИВ НА НАВКОЛИШНЄ СЕРЕДОВИЩЕ КОМПОНЕНТІВ ВИРОБНИЦТВА СИНТЕТИЧНИХ І ПРИРОДНИХ ПОЛІМЕРІВ ТА УТИЛІЗАЦІЯ ПОЛІМЕРНИХ ВИРОБІВ.....	71
4.1. Фотоокиснення та фотостаріння полікарбонатів.....	72

4.2. Термічна деградація.....	74
Висновки до розділу 4.....	76
Обговорення результатів.....	78
<b>РОЗДІЛ 5. ОХОРОНА ПРАЦІ ПІДПРИЄСТВ ПОЛІМЕРНИХ ВИРОБІВ.....</b>	<b>81</b>
<b>ВИСНОВКИ.....</b>	<b>84</b>
<b>СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....</b>	<b>86</b>

## ВСТУП

При втіленні науково-технологічних ідей, пов'язаних з практичним використанням певних сполук, найпочесніше призове місце за розповсюдженістю та безмежними можливостями займають полімери. Неможливо знайти хоча б одну сферу нашого життя або галузь науки та промисловості, де б не застосовувалися різноманітні полімерні продукти. В основу виробництва таких продуктів і їх вихідних мономерів покладено вивчення та розробка шляхів і методів переробки вуглеводнів і інших компонентів нафти і природного газу. Полімери практично «атакують» наше життя на кожному кроці у всіх сферах діяльності та усіх галузях промисловості, що обов'язково містять у своєму складі полімерні матеріали. І навіть якщо нам захочеться повністю позбутися полімерів у своєму оточенні, ми навряд чи досягнемо успіху. Обсяг виробництва полімерів у світі перевищує 200 млн. тон на рік із щорічним приростом біля 5%. Частка виробництва тари та упаковки в розвинених країнах припадає 1,4–1,7% валового національного продукту.



## Розділ 1

### ВПЛИВ БУДОВИ ПОЛІМЕРІВ НА ЇХ ВЛАСТИВОСТІ

#### 1.1. Структура полімерів та її особливості

Полімери – хімічні сполуки у вигляді дуже довгих молекул, які називають «макромолекулами». Утворення цих молекул відбувається шляхом поєднання залишків інших молекул, що є значно меншими за розмірами, називаються «мономери» (μόνος – один). Будова полімерних молекул схожа на ланцюги, в яких ланками є залишки молекул-мономерів, що кількісно може коливатися від декількох десятків до мільйонів. Клас полімерів об'єднує таке розмаїття сполук, які за сукупністю властивостей принципово відрізняються одна від одної. Так, за своєю природою полімери можуть бути: - неорганічними (алмаз, скло) та - органічними (целюлоза, крохмаль, полі-етилен).

За походженням всі полімери поділяють на:

- природні (ті, що утворюються за рахунок реакцій та процесів, що відбуваються в природі та в живих організмах),

- синтетичні, (які не існують в природі та винайдені, синтезовані з різноманітних хімічних сполук на основі хімічних реакцій). Біополімери — макромолекулярних сполуки біологічного походження, що існують у живій природі: полімери цукрів (полісахариди): целюлоза, крохмаль, інουλін, декстрин, ксилан ін.; білки та пептиди, ДНК, РНК. Більшість біополімерів – кополімери, сполуки, утворені мономерними ланками різного типу. Біополімери є основою структури і життєдіяльності усіх живих організмів, а тому мають надзвичайно вагоме біологічне значення: їжа, одяг, різноманітні предмети вжитку, опалення житла. Інша класифікація полімерів базується на їх структурних особливостях і унікальних властивостях, таких як міцність, твердість, еластичність, прозорість. Один полімерний ланцюг, що

складається з великої кількості однакових мономерних молекул, тобто коли молекула полімеру побудована з молекул одного мономера, то такий полімер має назву гомополімер. Це і поліетилен, і полістирол, і алмаз (що складається з повторюваних карбонових ланок). Якщо ж мономерів, з яких побудовано молекули полімеру, два та більше, то його називають кополімером або співполімером: вініловий спирт та вінілацетат є основними компонентами відомого клею ПВА (полівінілацетат). Він дуже добре розчиняється у воді та водно-спиртових сумішах, а при висиханні за рахунок взаємодії між полярними групами кополімеру (гідроксильні, естерні) та полярними групами гарно склеює картон та папір.

Кількість, види та виробництво таких продуктів, як і галузі їх застосування, постійно розширюються в зв'язку з їх високими питомими характеристиками та унікальними властивостями. В свою чергу, це пов'язано не тільки зі значним економічним і соціальним ефектами від використання полімерних матеріалів, але й зі зростанням повітряних викидів нафтохімічної промисловості, що містять велику кількість вуглеводнів і інших летючих органічних сполук, сірководню тощо. Відповідно, наразі існує нагальна потреба не тільки в розробці та поглибленому дослідженні нових мономерних і полімерних продуктів нафтохімічної та вуглехімічної промисловості з метою розширення спектру та підвищення ефективності їх застосувань, зокрема у високотехнологічних галузях, наприклад у створенні нових джерел відновлювані енергії, але й у підвищенні контролю складу навколишнього середовища за допомогою нових сенсорних матеріалів та пристроїв для їх використання.

Полімери природного та штучного походження це є високомолекулярні сполуки з молекулами з великою кількістю повторюваних однакових або різних атомних угруповань (мономерів), що з'єднуються хімічними або координаційними зв'язками у довгі лінійні або розгалужені ланцюги. Термін «полімерія» було введено Є. Берцеліусом (1779—1848) в 1833 році з метою

позначення особливого виду ізомерії, при якій речовини однакового складу відрізнялися лише молекулярною масою, як етилен і бутілен, або кисень і озон.

Деякі полімери було отримано в першій половині XIX ст. як побічні та небажані продукти «осмолення» основної хімічної реакції. А реакції полімеризації та поліконденсації, утворення таких продуктів у той час намагалися подавити. Тому для полімери ще мають один термін «смола». Хімія полімерів, як наука, виникла лише після створення Бутлеровим в 60-х роках XIX ст. теорії хімічної будови органічних речовин, що дало можливість систематизувати величезний практичний матеріал, накопичений на той час органічною хімією. Реакція Кучерова стала основою промислового синтезу складних і простих вінілових ефірів. Вуглеводні ацетиленового ряду дуже легко полімерізуються з утворенням циклічних вуглеводнів. Розмір молекул полімеру визначається ступенем полімеризації  $n$ , тобто числом ланок у ланцюзі. Якщо  $n = 10 - 20$ , речовина відноситься до легких масел. Зі зростанням  $n$  збільшується в'язкість, речовина стає воскоподібною, при  $n = 1000$  утворюється твердий полімер. Ступінь полімеризації не має межі: він може бути  $10^4$ , і тоді довжина молекул досягає мікрометрів. Молекулярна маса полімеру є добутком молекулярної маси мономеру та ступеню полімеризації. Молекулярна маса може мати межі  $10^3 - 3 \cdot 10^5$ . При більшій довжині молекул перешкоджається їх правильне впакування, структура полімерів може варіювати від аморфної до частково кристалічної. Частка кристалічності визначається геометрією ланцюгів: чим ближче укладаються ланцюги, тим більш кристалічним полімер стає. Кристалічність, навіть у найкращому разі є недосконалою.

Структура тіл може мати різну ступінь впорядкованості, що визначається тим, максимальною відстанню, на якій зберігається кореляція (взаємозв'язок) між становищем і орієнтацією різних кінетичних одиниць (атомів, іонів, макромолекул). Впорядкованість, збережена лише на

відстанях, порівняно з розмірами самих кінетичних одиниць, називається ближнім порядком, впорядкованість – на великих відстанях, називають дальнім порядком.

Кристалічна структура, характеризується дальнім порядком, і у випадку полімерів, кінетичними одиницями виступають окремі сегменти макромолекул. В аморфних же тілах немає дальнього порядку, а можливий лише ближній.

Через високий ступінь впорядкованості, властивості кристалічних тіл часто є анізотропними, тобто залежними від того просторового напрямку, в якому вони вимірюються. Аморфні тіла є ізотропними, оскільки мають властивості однакові в усіх напрямках. Кристалічна структура більш стійка при низьких температурах, а аморфна - при високих. Температуру, при перевищенні якої кристалічна структура руйнується і тіло перетворюється на аморфне, називають температурою плавлення.

Для полімерних тіл, побудованих з макромолекул, є відомим як кристалічний, так і аморфний тип організації. Повністю кристалічні полімерні тіла зустрічаються вкрай рідко, що пов'язується з кінетичними труднощами при побудові високого ступеня впорядкованості макромолекул. Кристалізуючі сили долають не лише ентропію окремих макромолекул, але і їх конформаційну ентропію, що виникає внаслідок можливості внутрішньомолекулярного руху сегментів. Ступінь кристалічності полімерного тіла визначається як масова частка ланок, перебуваючих в межах кристалічної структури. В зв'язку з тим, що вона практично дуже рідко може досягати 100%, то такі полімери називають частково-кристалічними або напівкристалічними.

Для реальних кристалічних тіл із загальним дальнім порядком можливе виникнення «збоїв», які називаються дефектами. Полімерні кристали можуть мати високу ступінь дефектності, викликану неоднорідністю будови макромолекул, первинної структури полімеру. На кінцях макромолекули

можливе розміщення груп з різним хімічним складом відмінних від мономерних ланок, як приклад, можна привести, залишки ініціатора. Полідисперсність полімеру призводить до нульового упорядкування таких груп і кожна з них створює дефект, виключення з далекого порядку. Важливим внеском до дефектності є конфігураційна неоднорідність макромолекул і наявність локальної та стереоізомерії. Полімерні тіла з помітним ступенем кристалічності отримують з дотриманням ряду структурних умов, перш за все наявності регулярності будови. Кристалічна структура на практиці спостерігається и для лінійних гомополімерів зі стереорегулярною конфігурацією (ізо- або сіндіотактичних). Розгалужені полімери (наприклад, поліетилен високого тиску), блок- або статистичні сополімери неможливо кристалізувати. Проте, не існує правил без винятків. Так, гідроксильна група в полівінілового спирту і фтор в полівінілфториді досить малі і це дозволяє кристалізувати ці полімери навіть з атактичною конфігурацією. У разі блок-сополімерів можливе проведення окремої кристалізації одного з блоків, при цьому частини макромолекул з іншою хімічною структурою складатимуть аморфний прошарок.

Рушійною силою кристалізації вважають превалювання енергетичного виграшу при компактизації над ентропійними втратами. Ця вкрай важлива вимога до полімерів, що кристалізуються є можливістю щільної упаковки, неможливої при наявності об'ємних бічних заступників полімерного ланцюга. Наявність спрямованих взаємодій між полярними бічними заступниками або основними, знижує роль стеричних факторів. Такими прикладами служать полівініловий спирт і поліаміди, з кристалічною структурою, що стабілізується водневими зв'язками. Кристалізуватись полімери можуть в інтервалі температур від склування до плавлення. Полімерні зразки, здатні кристалізуватись при нагріванні, називають аморфізованими. На рис. 1.1 приведено термомеханічну криву для аморфізованого зразка полімеру. При температурах нижчих від температури склування, він поводить ся як склоподібний аморфний полімер з малими

оборотними деформаціями. Після досягнення температури склування полімер переходить в область високоеластичного, при цьому «розморожується» сегментальна рухливість і створюються кінетичні умови для кристалізації. Видима температура кристалізації декілька перевищує температуру склування і залежить від швидкості нагрівання.

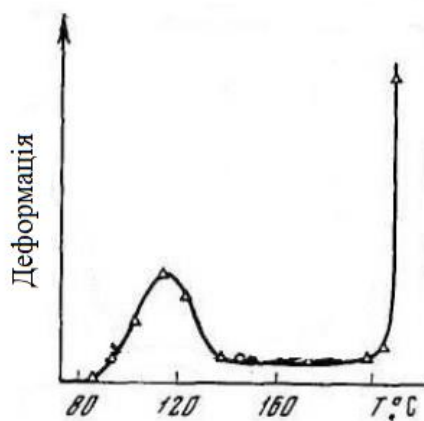
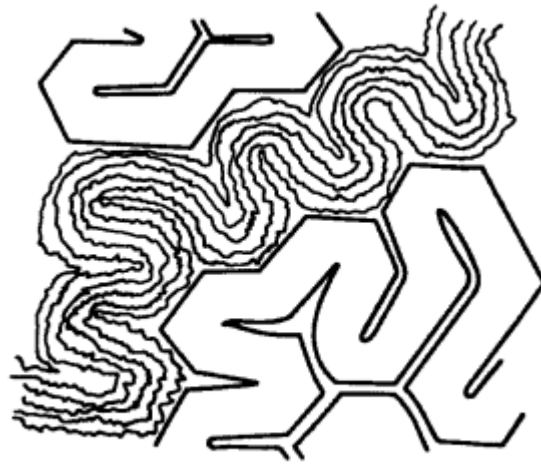


Рис.1.1. Термомеханічна крива для аморфізованого полімеру (ізотактичний полістирол).

Аморфна структура є найбільш типовою для високомолекулярних сполук. На сьогодні не існує єдиної моделі структури аморфних полімерів. Від безладної моделі молекулярного повсті (модель Марка і Флорі, рис. 1.2) до моделей з високою організацією макромолекул в гнучкі пучки (Печхольд), макромолекули можуть перетинати одна одну, утворюючи петлі і, як наслідок, рухливу сітку фізичних зачеплень. В рамках моделі Марка-Флорі розраховано, що одне таке зачеплення в середньому припадає на 600 мономерних ланок.



Модель Флорі



Модель Печхольда

Рис. 1.2. Моделі надмолекулярної структури аморфних полімерів. Лінією позначений контур макромолекул

Ряд експериментальних фактів свідчать як про наявність порядку в Монокристали поліетилену, вперше отримані Келлером в 1957 році, шляхом осадження з надзвичайно розбавлених розчинів в гарячому ксилолі. Вони були ромбоподібної форми товщиною близько 100-200 ангстрем. Методом електронної дифракції показано, що ланцюги поліетилену в даному кристалі розташовуються уздовж найтоншої його частини. Контурна довжина макромолекули становить 2000 ангстрем, тому упаковку могли досягнути багаторазовим складанням молекули поліетилену в так звану складчасту конформацію (рис. 1.3). Можна оцінити, що додавання макромолекули має відбуватися приблизно через кожні 50 мономерних ланок поліетилену. При цьому на кордоні монокристалу ланцюг утворює петлі у кристалічній структурі або зовсім переходить до складу іншого монокристалу. Такі ділянки некристалічної структури мають назву прохідних ланцюгів. «Кінці» макромолекул, що містять залишки ініціатора чи інші ланки з іншою хімічною структурою порівняно з основним ланцюгом макромолекули не належать до складу монокристалу. Прохідні ланцюги, що

утворюють аморфну частину відіграють важливу роль у формуванні механічних властивостей кристалічних полімерів.

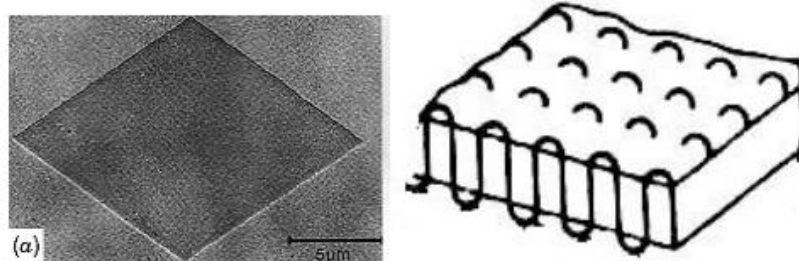


Рис.1.3 Монокристал поліетилену і його будова. Складчаста конформація.

При повільному нагріванні монокристалів майже до температури плавлення призводить до вдосконалення їх структури і потовщення в 2-3 рази. Кристалічна структура дальнього порядку, вираженого в числі іншого елементарного осередку, тобто набору трьох ортогональних векторів, при зсуві на лінійну комбінацію яких, структура кристала переходить в саму себе. Елементарна комірка може мати вигляд паралелепіпеда зі сторонами  $a$ ,  $b$ ,  $c$  і кутами між ними при вершині  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ . Елементарна комірка кристалу лінійного поліетилену (рис.1. 4). має орторомбічні грати з розмірами  $0.742 \times 0.495 \times 0.254 \text{ м}^3$ . В паралелепіпед комірки входять п'ять макромолекулярних ланцюгів, в той час як атоми гідрогену лежать в площині, яка є паралельною  $ab$ . Кожен з ланцюгів знаходиться в стані з найменшою енергією конформації плоского зигзага, всі С-С зв'язки в транс-розташуванні. Ланцюги в кристалі тримаються один біля одного завдяки вандерваальсовим взаємодіям.

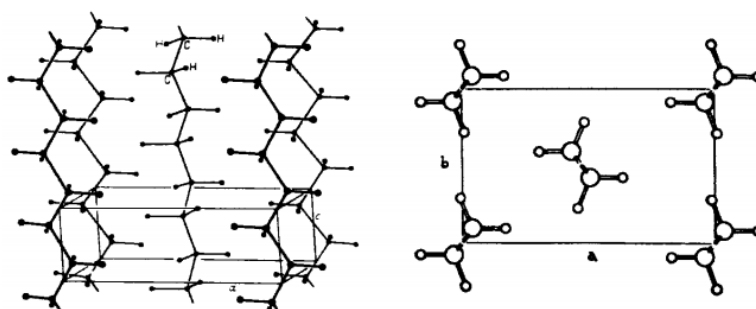


Рис. 1.4. Елементарний осередок орторомбіческие кристала поліетилену



Для полімерів з бічними групами більш об'ємними за гідроген, конформація плоского зигзага енергетично менш вигідна в зв'язку зі стеричними труднощами. Для мінімізації енергії макромолекули приймають спіральну конформацію. Взаємна упаковка цих спіралей макромолекул утворює кристалічну решітку. Для кількісного опису упакованих в кристал плоских зигзагів і спіраль макромолекул застосовується наступна номенклатура:  $A * u/t$ , де  $A$  вказує на кількість атомів основного ланцюга в асиметричній ланці спіралі,  $u$  - число цих ланок, що припадає на  $t$  витків спіралі одного ланцюга, що займають одну елементарну комірку. Тип кристалічної решітки, параметри елементарної комірки і тип спіралізації для різних полімерів наведено в табл. 1.1

Таблиця 1.1

Параметри кристалічної структури для різних полімерів

Полімер і будова його мономерної ланки	Параметри елементарної комірки, $a \times b \times c$ , Å $\alpha, \beta, \gamma$ ,	Тип спіралізації	Кристалічна система
Поліетилен - CH <sub>2</sub> -	7,42 × 4,94 × 2,54 90, 90, 90 8,10 × 2,52 × 4,79 90, 107,9, 90	1 * 2/1 1 * 2/1	Орторомбічна моноклінна
Політетрафторетилен - CF <sub>2</sub> -	5,59 × 5,59 × 16,88 90, 90, 119,3 5,66 × 5,66 × 19,5 90, 90, 120	1*13/6 1*15/7	Триклінна Тригональна
Полюксиметилен - CH <sub>2</sub> - O -	4,47 × 4,47 × 17,4 90, 90, 120 4,76 × 4,66 × 3,56 90, 90, 90	2*9/5 2*2/1	Тригональна Орторомбічна
Полівініловий спирт - CH <sub>2</sub> - СНОН -	7,81 × 2,51 × 5,51 90, 91,7, 90	2*1/1	Моноклінна
Полівінілфторид - CH <sub>2</sub> - СHF	8,57 × 4,95 × 2,52 90, 90, 90	2*1/1	Орторомбічна

Низькомолекулярні речовини, тип кристалічної решітки природним чином залежить від природи полімеру, причому один і той же полімер може утворювати монокристали різного типу в різних умовах (явище поліморфізму).

Шаруваті надмолекулярні структури мають розміри до декількох десятків мікрон і фіксуються за допомогою світлової мікроскопії (рис.1.5).

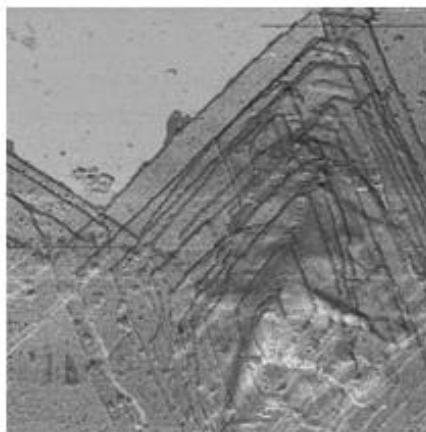


Рис.1.5. Шаруваті надмолекулярні структури (мікрофотографія)

Велика швидкість охолодження розплаву або дуже висока швидкість випаровування розчинника з відносно концентрованого розчину, підвищена жорсткість полімерного ланцюга призводять до утворення протяжних моноламелярних структур - фібрилярних кристалів, що об'єднуються в більш складні шаруваті структури - стрічки. Зростання фібрилярних кристалів і стрічок призводить до утворення більш складних розгалужених структур з багатовісною симетрією - дендритів. Дендритні кристали для низькомолекулярних сполук мають вигляд сніжинок. Мікрофотографії фібрилярних кристалів і дендритів зображено на рис. 6

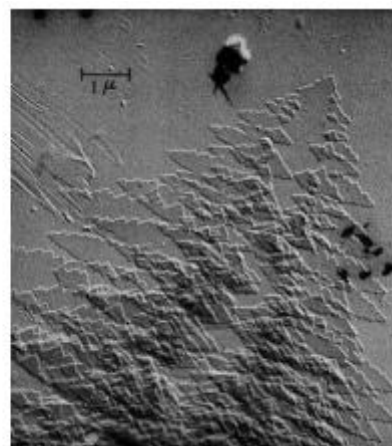


Рис. 1.6. Фібрилярні кристали і дендрити поліетилену (мікрофотографії)

Найбільш поширеним типом надмолекулярної організації кристалічних полімерів є сфероліти. Це тривимірне полікристалічне утворення, що має сферичну симетрію по центру. Розміри сферолітів можуть

бути від кількох мікрон до декількох сантиметрів. Необхідною умовою утворення сферолітних структур є зростання кристалів в високов'язкому середовищі і велика пересиченість системи, в якій відбувається кристалізація. Ці умови найбільш повно реалізуються при кристалізації в розплавах або концентрованих розчинах. Сфероліти – системи фібрил, орієнтованих зростанням радіусів від центрів кристалізації. Зростання сфероліта природним чином обмежується зростанням сусідніх сферолітів, при цьому виходять нерівні краї.

Впорядкованість основного ланцюга в кристалі не є ознакою впорядкованого розташуванні бічних заступників як уздовж одного, так і в сусідніх ланцюгах. При відсутності впорядкованості бічних заступників така структура називається газокристалічною. Її мають поліакрилонітрил, полікарбонат, поліпропілен після швидкого гарту, політетрафторетилен і полікапроаміду при високих температурах. Наведені дані про надмолекулярну структуру кристалічних полімерів стосуються гнучкочепних полімерів. Жорсткочепні полімери організуються лише у вигляді рідких кристалів з дальнім двохвимірним порядком. Результатом виходу, так званих кристалів з повністю випрямленими ланцюгами, є практично повна відсутність прохідних ланцюгів. Кристалізація їх відбувається при відповідній орієнтації і сильних міжланцюгових взаємодіях. Крім того, високощільні глобулярні освіти (наприклад, макромолекули білків) можуть бути закристалізованими у вигляді молекулярних кристалів (сокристалів з водою). Ці кристалічні утворення є нестабільними, але дають уявлення про внутрішню організацію глобул - ще одного можливого рівня організації макромолекули.

## **1.2. Термодинаміка і кінетика кристалізації та плавлення полімерних структур**

Процес кристалізації – процес утворення кристалічної структури з аморфної, а процес плавлення – зворотний процес. З термодинамічної точки зору процес плавлення розглядають як рівновагу між речовиною в

кристалічному і аморфному станах  $P_{cr} \leftrightarrow P_{am}$ . Відповідно енергія Гіббса цього процесу дорівнюватиме:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m$$

(розраховують одну мономерну ланку, що входить до складу кристалу). Процес плавлення буде самодовільним за умови, що енергія Гіббса буде менше нуля. З урахуванням того, що при плавленні ланцюга зникає впорядкованість і збільшується число можливих конформацій, ентропія системи при плавленні збільшується  $\Delta S_m > 0$ , ентальпія плавлення також позитивна. Це означає, що існує деяка температура вище якої процес плавлення йде мимовільно:

$$T_m = \Delta H_m / \Delta S_m,$$

Аналогічно, нижче цієї температури, мимовільно буде відбуватися процес кристалізації. Це характерно для низькомолекулярних речовин. Для високомолекулярних сполук дані твердження натикаються на кінетичні особливості процесу кристалізації і дефектності утворення кристалічних структур. Велика довжина і гнучкість макромолекул в процесі кристалізації є кінетичним фактором. Температура кристалізації повинна не тільки не перевищувати температури плавлення, а й бути вищою від температури склування полімеру для того що б сегментальна рухливість була достатньою для зміни конформації полімеру на складчасту. Температура плавлення, розрахована за наведеною формулою, називається рівноважною температурою плавлення. Вона досягається при повільному нагріванні для зразків з максимально можливим ступенем кристалічності. Такі зразки отримують, наприклад, тривалою ізотермічно кристалізацією. Експериментальна температура плавлення залежить від ступеня кристалічності полімеру і швидкості нагріву при плавленні. Чим швидше досягається температура плавлення, тим менше її експериментальне значення.

Ступінь зниження експериментальної температури плавлення в порівнянні з рівноважною  $T_m$  оцінюють за наступним виразом:

$$T_m = T_m^0 \left(1 - \frac{2\sigma}{\Delta H_m L \rho}\right),$$

де  $\sigma$  - надлишок вільної енергії на моль ланок, що утворюють кінці кристалів,  $L$  - довжина кристалів,  $\rho$  - щільність кристалічної фази.

Кристали більшого розміру, плавляться при більш високій температурі. Для полімерних кристалічних тіл не є характерною якась одна чітко фіксована температура плавлення  $T_m$ . Процес плавлення відбувається в деякому інтервалі температур. За температуру плавлення приймається, як правило, середина цього інтервалу. Фазовий перехід для полімерів супроводжується релаксаційним явищами, тому температури плавлення і кристалізації залежить від швидкості нагрівання або охолодження. Так, при збільшенні швидкості нагрівання, температура плавлення збільшується. Відсутність єдиної температури плавлення пояснюється також високим ступенем неоднорідності кристалічного полімеру порівняно з низькомолекулярними речовинами.

З фізико-хімічної точки зору вплив домішок на температуру плавлення можна виразити:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^\infty} = \frac{R}{\Delta H_f} n,$$

де  $T_m^\infty$  - рівноважна температура плавлення;  $\Delta H_f$  - основомольна ентальпія плавлення полімеру;  $n$  - молярна частка домішок.

Аморфні полімери плавляться в діапазоні температур, які залежать не тільки від їхньої природи, але й від довжини ланцюгів. Кристалічні полімери мають точку плавлення. В основу класифікації полімерів закладені різні ознаки: походження, склад, методи утворення, структура, галузі використання. Так за походженням полімери поділяються на:

– природні або натуральні, до яких відноситься велика група (білки, крохмаль, целюлоза, натуральний каучук, природний графіт та ін.).

– синтетичні — утворені синтезом з низькомолекулярних речовин — мономерів (поліетилен з етилену, полістирол із стиролу). Це ведуча група, тому що синтез дозволяє цілеспрямовано регулювати склад і властивості.

– штучні — утворюються з природних полімерів шляхом їхньої хімічної модифікації (наприклад, при взаємодії целюлози з азотною кислотою утворюється нітроцелюлоза).

Утворення природних полімерів відбувається в результаті життєдіяльності рослин і тварин: в деревині, вовні, шкірі. До природних полімерів відносять протеїн, целюлозу, крохмаль, шелак, лігнін, латекс.

Зазвичай природні полімери піддаються операціям виділення, очищення, модифікаціям. Структура основних ланцюгів при цьому залишається незмінною. Продуктом такої переробки є штучні полімери: натуральний каучук, виготовлений з латексу, целулоїд, що являє собою нітроцелюлозу, пластифіковану камforoю з метою підвищення еластичності.

Природні та штучні полімери мають важливу роль у сучасному господарстві. Річке зростання виробництва та споживання органічних матеріалів відбувається за рахунок синтетичних полімерів — матеріалів, отриманих синтезом з низькомолекулярних речовин не природних аналогів. Без полімерів не обходиться жодна галузь промисловості. За хімічною структурою полімери поділяють на лінійні, розгалужені, сітчасті та просторові. Молекули лінійних полімерів є хімічно інертними відносно одна одної і зв'язані між собою лише силами Ван-дер-Ваальса. При нагріванні в'язкість таких полімерів зменшується і тоді вони здатні зворотно переходити спочатку у високоеластичний, а потім й у в'язкотекучий стан. Оскільки єдиним наслідком нагрівання є зміна пластичності, лінійні полімери

називають термопластичними. Для таких полімерів більш характерна зубаста або спіральна конфігурація, що надає їм механічної міцності.

Термопластичні полімери можна не лише плавити, але й розчиняти, тому що зв'язки Ван-дер-Ваальса легко руйнуються під дією реагентів.

Розгалуджені (щеплені) полімери є більш міцними, а ніж лінійні. Контрольовані розгалудження ланцюгів служать одним з головних промислових методів модифікації властивостей термопластичних полімерів. Сітчаста структура, характерна тим, що ланцюги зв'язані один з одним, що дуже обмежує їх рух і призводить до зміни як механічних, так і хімічних властивостей. Звичайна гума м'яка, але при вулканізації сіркою утворюються ковалентні зв'язки типу *S-O*, і таким чином, міцність зростає. Полімер може отримати сітчасту структуру й спонтанно, наприклад, під дією світла, або кисню відбудеться старіння із втратою еластичності та працездатності. Нарешті, якщо молекули полімеру містять реакційні групи, то при нагріванні вони з'єднуються безліччю поперечно міцних зв'язків, тобто полімер зшивається, тобто отримує просторову структуру. Процес нагрівання викликає реакції, що різко та незворотно змінюють властивості матеріалу, що супроводжується міцністю і високою в'язкістю, стає нерозчинним і неплавким. Внаслідок великої реакційної здатності молекул, яка проявляється при підвищенні температури, такі полімери називають термореактивними. Молекули таких полімерів є активними не тільки відносно одна одної, але й до поверхонь сторонніх тіл. Тому термореактивні полімери, на відміну від термопластичних, мають високу адгезовану здатність навіть при низьких температурах, що дозволяє використовувати їх як захисні покриття, клеїв і сполучного в композиційних матеріалах.

Термопластичні полімери отримують за реакцією полімеризації. При ланцюговій полімеризації молекулярна маса наростає майже миттєво, проміжні продукти є нестійкими, реакція чутлива до присутності домішок і вимагає, як правило, високих тисків. Такі процеси у природних умовах

неможливі, а тому всі природні полімери утворилися іншим шляхом. Реакція полімеризації має базове значення у створенні класу термопластичних полімерів. Реакція полімеризації реалізується лише в складних апаратурах спеціалізованих виробництв, і термопластичні полімери споживач одержує в готовому вигляді.

Утворення реакційноздатних молекул термореактивних полімерів відбувається частіше простим і природним шляхом— поступового ускладнення від мономера до димеру, потім до тримеру, тетрамеру і т.д., що називають реакцією поліконденсації; вона не вимагає особливих умов, ні високої чистоти, ні тисків, але супроводжується зміною хімічного складу, а й виділенням побічних продуктів (звичайно водяної пари). Саме ця реакція реалізується в природі, легко здійснюється за рахунок лише незначного нагрівання в найпростіших умовах. Така висока технологічність термореактивних полімерів має широкі можливості виробництва різних пластмас.

Матеріали на основі полімерів класифікують на: пластмаси, волокніти, шаруваті пластики, плівки, покриття, клеї, незалежно від виду та складу вихідних речовин і способів одержання.

Полімерні сполуки здебільшого є аморфними речовинами. Із-за довгих ланцюгів та великої молекулярної маси вони переходять до рідкого стану (хімічного розпаду). Підвищення температури змінює полімери — вони розм'якшуються і стають дуже пластичними. Температура такого переходу від крихкого стану до пластичного називається температурою склування, що не є чітко визначеною температурою фазового переходу, а є температурним діапазоном, у якому відбуваються зміни. Так при низьких температурах полімери стають крихкими.

Використання механічних властивостей полімерів, а також спряжених полімерів як органічних напівпровідників відбувається при температурі



вищій за температуру склування. При застиганні вони зберігають форму й застосовуються для інкапсуляції.

Макромолекули є структурними елементами полімерів. Під структурою макромолекул розуміють поняття, що включає хімічну будову, довжину й розподіл за довжинами та молекулярними масами, просторове розташування ланок, форму макромолекул. Знаючи основні параметри структури, можна регулювати та впливати на її властивості.

Структура полімерів потребує важливого врахування:

- будови кінцевих груп, відмінних від будови основної ланки, що повторюється (для олігомерів);
- хімічного складу, що є неоднорідним у результаті побічних реакцій при його утворенні;
- статистичного характеру протікання реакцій, обумовлене різним просторовим розміщенням ланок у макромолекулах;
- неоднорідності за числом складових ланок,
- надмолекулярної структури.

Неорганічні полімери складаються з неорганічних атомів і не містять органічних бокових радикалів. Елементоорганічні сполуки мають макромолекули поряд з атомами вуглецю, що містять неорганічні фрагменти. За складом головних ланцюгів їх поділяють:

- сполуки з неорганічними ланцюгами, обрамлені боковими органічними групами;
- сполуки, в головному ланцюгу яких знаходяться атоми вуглецю, а бокові групи містять будь-які інші атоми за виключенням азоту, сірки, кисню і галогенів, з'єднаних безпосередньо з атомами вуглецю;
- сполуки з органонеорганічними ланцюгами.

За будовою, формою макромолекул полімери ділять на: лінійні, розгалужені, стрічкові (драбинкові) і просторові (трьохмірні).

Кожна елементарна ланка нерозгалужених ланцюгів пов'язана лише з двома сусідніми. Лінійні макромолекули бувають зигзагоподібної форми або закручені у спіраль. Щільна упаковка зумовлює більш сильнішу взаємодію макромолекул, сприяє збільшенню міцності та зменшенню розчинності полімеру. Фізико-механічні властивості лінійного полімеру залежать від щільності упаковки макромолекул в одиниці обсягу. Лінійні полімери: поліетилен чи поліамід застосовують переважно для виготовлення плівок і волокон.

Макромолекули розгалужених полімерів мають бокові відгалуження на відміну від лінійних.

До складу драбинкових полімерів входять два ланцюги, поєднані хімічними зв'язками. Ці полімери кремнійорганічні мають жорсткіший головний ланцюг — підвищену теплостійкість, більшу жорсткість, нерозчинні в органічних розчинниках.

Просторові або сітчасті полімери отримують «зшиванням» макромолекул між собою в поперечному напрямку міцними хімічними зв'язками безпосередньо або через хімічні елементи або радикали.

Молекулярні ланцюги взаємності від структури – густоти сітки, розрізняють: рідкосітчасті (сітчасті) полімери, що мають пружність (м'які гуми); густосітчасті (просторові) полімери мають характерну властивість – твердість, більш високу теплостійкість, нерозчинність, іноді крихкість (смоли). Просторові полімери є основою створення конструкційних неметалевих матеріалів. До сітчастих полімерів відносять пластинчасті, з площинною двомірною будовою (графіт).

### **1.3. Фізико-хімічні властивості полімерів**

Полімери є еластичними матеріалами, з низькою теплопровідністю, великою хімічною міцністю, високими діелектричними та оптичними властивостями, доброю антикорозійною стійкістю, здатністю поглинати та гасити вібрації. Саме таким широким набором характерних властивостей пояснюється їх дуже широке використання в усіх галузях господарства. Від особливостей будови полімерів залежать їх фізико-механічні та хімічні властивості. Із-за високої молекулярної маси вони нездатні переходити до газоподібного стану, при нагріванні, здатні утворювати низьков'язкі рідини, а термостабільні полімери навіть не розм'якшуються. При підвищенні молекулярної маси відбувається зменшення розчинності полімеру. Полідисперсність, притаманна полімерам, призводить до значного розкиду показників при визначенні фізико-механічних властивостей полімерних матеріалів. Механічні властивості полімерів (пружні, міцнісні) залежать від їх структури, фізичного стану, температури і т. д. Полімери можуть знаходитися в трьох фізичних станах:

1) у стані скла аморфному або кристалічному, високоеластичному і в'язкотекучому (рідкому).

2) стан скла (аморфний, кристалічний) - твердий стан з фіксованим розташуванням макромолекул. Деякі з полімерів можуть мати власний унікальний комплекс властивостей, але є низка особливих характеристик, притаманних всім полімерам:

– легкість і міцність. Так, волокна, виготовлені з полімерів, мають високу міцність і при цьому є дуже легкими, порівняно з іншими матеріалами.

міцних матеріалів – бетоном, металами (з волокон такого полімеру, як Кевлар, успішно виготовляють кулезахисний одяг);

– полімери є відмінними тепло- та електроізоляційними матеріалами;

– полімери (окрім окремих представників) не лише не проводять електричний струм, але й характеризуються низькою теплопровідністю – дуже повільно нагріваються і охолоджуються, що дозволяє виготовляти з них теплоізоляційні покриття, а також для зовнішнього теплоізоляційного шару використовують спінені полімерні матеріали (найчастіше полістирол), які перешкоджають теплообміну із зовнішнім середовищем і дозволяють тривалий час утримувати необхідну температуру, використовують сформовані особливим способом волокна з поліпропілену, поліетилентерефталату та інших полімерів, які утримують тепло і запобігають переохолодженню;

– полімери є стійкими до дії агресивних середовищ, мають високу стійкість до безлічі хімічних реагентів. Через свою високу молекулярну масу та особливу хімічну будову більшість полімерів практично нерозчинні в жодному із середовищ.

У якості загущувачів новостворених систем для формування матричної основи і зв'язування інгредієнтів в суцільну зв'язнодисперсну газонепроникну систему використовують високомолекулярні дифільні речовини. Серед них, в процесі підбору досліджують низку синтетичних і природних полімерів: хітозан, камедь, білок, желатин, а також полівініловий спирт, поліакриламід, полістирол.

Використання біополімерів дозволяє створювати не лише біологічно активні препарати, але і важливі технічні полімерні матеріали - сорбенти, флокулянти, добавки до бурових розчинів, що біологічно розкладаються. Так, хітин поєднує цінні властивості: біологічну активність, здатність до біологічної деградації, радіаційну стійкість, що зумовлює його широке використання. Хітозан вважається перспективним біоматеріалом майбутнього; інтерес до нього пов'язаний з унікальними фізіологічними і екологічними властивостями такими як біологічна сумісність, біологічна деструкція, фізіологічна активність за відсутності токсичності, доступність

сировинних джерел, для його отримання. Хітозан – аміносахарид, похідна лінійного полісахариду. Макромолекули складаються з випадково пов'язаних  $\beta$ -(1-4)-D глюкозамінових ланок і N-ацетил-D-глюкозамін. Оскільки біополімери, і хітозан у тому числі, мають велику здатність до міжмолекулярних взаємодій, одним з найбільш ефективних способів поліпшення їхніх характеристик є утворення полімолекулярних комплексів з полярними синтетичними полімерами.

Целюлоза (клітковина) – поширений у природі полісахарид. Макромолекула целюлози побудована із залишків – глюкози за рахунок глюкозидного зв'язку. Особливості будови макромолекул целюлози полягають в тому, що всі ОН-групи розташовані тільки із зовнішнього боку ланцюга. Між макромолекулами целюлози  $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$  наявні водневі зв'язки, надають речовині жорсткості, роблять її нерозчинною у воді. Целюлозу широко використовують для виготовлення штучного волокна, порошку, лаків, пластмас тощо. Подібно крохмалю целюлоза піддається гідролізу до глюкози, яку потім переробляють в етиловий спирт (гідролізний). Хімічні властивості целюлози визначені наявністю тих гідроксильних груп. Здатність полімерних матеріалів до біологічної деструкції обумовлена, головним чином, їх хімічним складом, структурою і властивостями макромолекул. На стійкість полімерів до біологічного розкладання великий вплив мають деякі макроструктурні характеристики такі як пористість, рівномірний розподіл добавок у полімерній масі, особливість обробки поверхні виробів, а також інші технологічні параметри. Широке використання біополімерів для різних галузей народного господарства обмежене через недостатність експериментальних даних.

Білками є високомолекулярні сполуки з великою молекулярною масою (від 6 000 до 1 000 000 та більше дальтон). Визначення молекулярної маси білків проводять седиментаційними методами, що базуються на вимірюванні швидкості осадження (седиментації) при ультрацентрифугуванні. Цей метод

розроблено шведським вченим Сведбергом. Гельфільтрація – пропускання розчину білка через шар сильно гідратованого полімерного матеріалу сефадексу, довжина пробігу білка через сефадекс знаходиться у логарифмічній залежності від молекулярної маси білка; рентгеноструктурний аналіз; оптичні методи визначають залежність здатності до розсіювання променів світла від розмірів молекул. Розсіюють промені світла (ефект Тіндаля). Молекули білка не здатні проходити через напівпроникні штучні мембрани целофану чи, пергаменту, а також біомембран рослинних та тваринних тканин. Тобто, білки не здатні до діалізу. Білки мають яскраво виражені гідрофільні властивості. Здатність до набрякання у воді у великих межах, при цьому утворюються різної густини еластичні гелі (замочування желатини). Білки, як і амінокислоти, амфотерні, завдяки наявності вільних аміно- та карбоксильних груп і характеризуються властивостями кислот та лугів. В залежності від реакції середовища та співвідношення кислих та основних амінокислот, білки мають позитивний або негативний заряд, що може переміщуватись до катода або анода, має рух в електричному полі. Розчинність білків у воді зумовлена факторами: зарядом та гідратною оболонкою. Вони є факторами стабілізації білка у розчині. Гідратна (водна) оболонка виникає навколо молекули білка завдяки наявності гідрофільних груп  $\text{COOH}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{CO}$ , які притягують до себе дипольні молекули води. Найбільшу гідрофільність має  $\text{COOH}$  група (зв'язує 4 молекули води, а амінна група – одну). Величина і знак заряду залежать від кількості вільних іонізованих карбоксильних та аміногруп амінокислот, що входять до складу даного білка. Переважання тих чи інших груп визначає сумарний заряд молекули. Іонізація карбоксильних груп глютамінової та аспарагінової кислот надають білковій молекулі негативного заряду, а іонізація аміногруп лізину та аргініну – позитивного. Більшість білків має негативний заряд, тобто є кислими білками. Молекули білка, що мають однакові заряди, в розчині відштовхуються один від одного, що перешкоджає їх злипанню та випадінню в осад. При зниженні значення рН – кисле середовище –

пригнічується дисоціація карбоксильних груп і молекули білка набувають сумарнопозитивного заряду; з підвищенням значення рН – лужне середовище – іонізація аміногруп пригнічується і білок набуває негативного заряду. Певні значення рН, зумовлені кількістю позитивно та негативно заряджених груп у складі молекул білка будуть рівноважними, молекула стане електронейтральною. Набуття таких значень рН має назву ізоелектричної точки. За відсутності електростатичних сил між часточками, білкові молекули не відштовхуються, злипаються і випадають в осад, що визначається візуально за помутнінням розчину. Кожен білок має свою ІЕТ. Так, для пепсину ІЕТ менше 1; альбуміну яйця ІЕТ=4,6; зеїну (для білка кукурудзи) 6,2; цитохрому с. Щоб осадити білок слід ліквідувати заряд та водну оболонку.

Для ліквідації заряду змінюють рН середовища, додаючи певну кількість кислот чи лугів. Ліквідація заряду не завжди є достатньою умовою для повного переведення білка в осад, цьому може перешкоджати гідратна оболонка, для зняття якої додають водовіднімаючі речовини ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ). Процес осадження білків додаванням концентрованих розчинів нейтральних солей називається висолюванням. Процес денатурації – є порушення структури молекули білку, втратою нею біологічних властивостей: каталітичних, гормональних, антигенних. При цьому руйнуються усі види зв'язків, окрім пептидних зв'язків кістяка поліпептидного ланцюга, повністю зберігається первинна структура, і, як правило, частково вторинна, повністю руйнується третинна та четвертинна структура. Початок руйнування молекули білка відбувається її розпушуванням, з подальшим розривом внутрішньомолекулярних зв'язків, розкручування ланцюга, при утворенні нитки, яка потім безладно знову скручується і молекула білка переходить до хаотичного стану.

Зовнішній прояв денатурації білка – втрата розчинності, підвищення в'язкості, зміна характеру розсіювання рентгенівського проміння. Процес

денатурації білків викликається нагріванням або дією ультрафіолетового або інфрачервоного випромінювання, взаємодією з сильними кислотами, лугами чи концентрованими розчинами солей, тривалою дією реагентів можна викликати розрив пептидних зв'язків, важкі метали, утворюють малорозчинні солі з білками; органічні розчинники, наприклад використання спирту, як дезинфікуючого засобу, основане на тому, що він викликає денатурацію білку будь-яких бактерій.

При отруєнні людини важкими металами, їй дають велику кількість білкової маси (білок яйця), що зв'язує цей метал і затримує його всмоктування кишечником. Процес денатурації може бути і оборотним при недовготривалій дії денатуруючого агента, білок можна повернути у попередній нативний стан, який називається ренатурацією.

Камеді, гумі (*Gummi*), що містять суміш гомо- і гетерополісахаридів та супутніх речовин. Рослинні камеді є ексудатами дерев або чагарників, розчинних або зі здатністю набрякати у воді. Для технологічних потреб фармацевтичної та харчової промисловості одержано блочні полісахариди, які за певних умов переходять у гелі. Їх відносять до торгової групи «Камедь», під визначенням якої розуміють традиційні камеді та речовини вуглеводної природи, які при розчиненні утворюють гідрозолі.

До складу камеді рослинного та мікробного походження входять один або декілька полісахаридів, які утворюють полімергомологи. Склад біополімерів дуже змінний, а тому систематизація камеді за будовою є ускладненою. Гетерополісахариди у складі камеді бувають кислими за наявності уронових, органічних і неорганічних кислот або нейтральними. Нейтральні камеді належать до глюкомананів, галактомананів і глюканів. Гідроксильні та карбоксильні групи моносахаридів приєднують неуглеводні залишки:

а) неорганічних кислот (сульфатної  $SO_4^{2-}$ , сульфітної  $SO_3^{2-}$ , фосфатної  $PO_4^{3-}$ ),



б) органічних кислот (оцтової, піровиноградної, що здатні утворювати циклічні ацеталі, та ін.), в) метанолу, що етерифікує карбоксильні групи уронових кислот, г) катіони  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  та ін. Глікозидна гідроксильна група відновлювального кінця молекул моносахаридів здатна приєднувати пептиди, білки і ліпіди. Фармацевтичні камеді мають номер за EINECS. Як харчовим добавкам їм присвоюють відповідний індекс за «Codex Alimentarius». Хімічний склад камеді залежить від джерела й технології одержання, ступеня очищення, товарної форми. Найскладнішу, мінливу структуру мають глікани трагаканту, оскільки камеді добувають від 12–15 різних видів трагакантових астрагалів.

Камеді-ексудати утворюються після слизового переродження клітин деревини, або її серцевини, розміщеної біля камбіального шару для виконання захисних функцій. Рослинні камеді утворюються з ендосперму насіння рослин родини та з бульб аморфофалус. Екстрацелюлярні полісахариди мікроорганізмів, що мають властивості створювати захисну капсулу або модифікувати довкілля клітин, застосовують як камеді. Камеді входять до складу рослинних ексудатів і при травмуванні витікають із природних тріщин або зі штучних надрізів стовбурів дерев і кущів. Значна кількість камеді виробляється рослинами у посушливих районах, для утримання вологи під час посухи. Камеді виконують функцію захисту рослин від інфікування патогенними мікроорганізмами, при заповненні тріщин та інших пошкоджень стовбурів і гілок та знаходяться в них під великим тиском. Для одержання камеді підсочуванням (трагакантової, гуміарабікової, гутті, абрикосової), на стовбурах роблять штучні надрізи. Кількісне виділення камеді, залежить від періоду вегетації рослини та її віку: найбільше витікає камеді до цвітіння, зі збільшенням віку рослини, вихід камеді збільшується. Витікання камеді відбувається у вигляді в'язкої маси, що застигає протягом декількох днів з утворенням твердих крапель різної форми, які можна збирати через 5–6 днів після підсочування, при сортуванні за кольором.

Камедь використовується у вигляді порошку або рафінованої. Її розчиняють у гарячій воді, фільтрують, та висушують на розпилювальних сушарках або осаджують полісахариди спиртом чи ізопропанолом.

Гуарова камедь, камедь ріжкового дерева, кондак можна отримати у вигляді борошна подрібненням бульб або очищеного ендосперму насіння, попередньо відокремлене від шкірки й зародку.

Камеді рафінують з конжакового борошна або гуару при отриманні товарного глюко- або галактоманану. Тамариндова камедь, гваякова смола виділяється кип'ятінням у воді, подальшому фільтруванні, осадженні та висушуванні. Біотехнологи одержують камедь ферментацією цукрових субстратів мікробними культурами. Методами біотехнології одержують ксантанову, вівсяну камедь і курдлан.

Властивості камеді знаходяться в залежності від хімічної будови полісахаридів. Біосинтезом, що проходить за блочним принципом, утворюються полімергомологи різної молекулярної маси, здатні до міжмолекулярної модифікації. Гідрофільність високомолекулярних вуглеводів збільшується пропорційно до ступеня розгалудження основного ланцюга. Колоїдні розчини з підвищеною в'язкістю, клейкістю належать до гідрозолів, деякі з них утворюють гелі при охолодженні. Важкорозчинні камеді здатні до набухання в холодній воді.

Камеді розрізняють за розчинністю:

а) розчинні в холодній воді: аравійська, гуарова, тамариндова, камедь тари, абрикосу, сливи, черешні, модрини сибірської, або гумілариксу,

б) малорозчинні, але сильно набухають у воді: трагакант, карайя, конжак, камедь лоху вузьколистого;

в) нерозчинні в холодній воді, частково розчинні при кип'ятінні, не набухають (вишнева камедь). Камедь може містити суміш добре розчинних у воді полісахаридів і гліканів, розчинних при нагріванні. Так товарні форми трагаканту на 30–70% складаються з розчинного трагакантину і на 30–60% — з тяжкорозчинного басорину. Розчини камеді мають несталі реологічні

властивості: в'язкість 1% розчину камеді тари — 2,5–3,5 Па·с при розчиненні на холоді, 3,0–5,0 Па·с при розчиненні з нагріванням; гуарова камедь виробляється у товарних формах з в'язкістю 3000, 5000 і 7000 Па·с. Водні розчини курдлану і тамариндової камеді (2–6%) мають високу в'язкість; при охолодженні курдлану або додаванні цукру до тамариндової камеді утворюються гелі, стійкі до циклів заморожування-розтавання. Вони перевершують властивості гелей з агару й карагінану.

Ксантанові гелі, особливо при взаємодії з камеддю ріжкового дерева, характеризуються тиксотропією, властивістю ставати рідкими при струшуванні або збовтуванні та потім знову повертатися до напіврідкого стану.

У спиртових розчинах і спирті можна розчинити обмежену кількість камеді, проте у жирних оліях, етері та інших органічних розчинах камеді не розчиняються. Цим вони відрізняються від смол, каучуку, гутаперчі, які також є рослинними ексудатами, нерозчинні у воді, але легкорозчинними в спирті. Спалювання смол супроводжується ароматним запахом, а камедей — запахом горілого паперу, бо вони належать до вуглеводів, карайя, яку називають ще індійським трагакантом – має виразний запах оцтової кислоти.

Чіткої межі між камеддю (галактани, глюко- і галактоманани) і слизами не існує, оскільки нейтральні полісахариди за товарним асортиментом відносять до камедей, за хімічною будовою і фізико-хімічними властивостями відповідають характеристиці слизу. Термін «слиз» не використовується хіміками, а лише в медичній і фармацевтичній практиці, під розумінням природних гідрозолей, в яких головною ознакою є в'язкість.

Практичне використання камедей у фармацевтичній, харчовій, косметичній, текстильній, паперовій, лакофарбовій і шкіряній промисловості пов'язане з високою поверхневою активністю та емульгуючою дією. Їх використовують як загусники і стабілізатори емульсій, суспензій, пін. У фармації та косметиці камеді застосовують насамперед при виготовленні масляних емульсій, як речовини, що стабілізують емульсії о/в без зміни їх

консистенції; значно менше — як допоміжні зв'язувальні речовини використовують в технології випуску таблеток. Камеді використовують у якості стабілізаторів запаху ліків та харчових продуктів на основі етерних олій. Вони здатні рівномірно розподіляти ароматизатор по всьому об'єму рідини. Гуміарабік, часто в комбінації з трагакантом, використовують в технології пастилок і як наповнювач таблеток, хоча може погіршувати тривалість їх розпаду. Гуар (за Європейською Фармакопеєю застосовують як гіпоглікемічний і гіпохолестеринемічний, бо він зв'язує жовчні кислоти в кишці, запобігаючи їхній абсорбції, знижує рівень холестерину в крові, а також зменшує всмоктування цукру з кишечника).

Гуміарабік та деякі інші камеді несумісні з безліччю речовин, включаючи амідопірин, апоморфін, морфін, фізостигмін, крезол, етанол (95%), солі заліза, фенол, таніни, тимол, ванілін, желатин та ін. У технології емульсій несумісні з милами. Гуміарабік містить у складі ферменти, які здатні окиснювати хімічні сполуки, тому їх інактивують нагріванням до 100 °С протягом короткого часу. Багато солей зменшують в'язкість гуміарабіку, а тривалентні солі можуть спровокувати коагуляцію полісахаридів. Харчова промисловість використовує камеді як харчові добавки за стандартами. Камеді відносять до харчових волокон, які мають адсорбуючі властивості й здатність утримувати воду. Камеді із  $\beta$ -(1→4) типом зв'язку між моносахаридами, не перетравлюються у ШКТ; глікани з  $\alpha$ -(1→6) зв'язками бічних ланцюгів частково розщеплюються мікрофлорою кишечника (камедь тари). Гуміарабік, гхатті, ксантанова, тамариндова камедь і курдлан у шлунку й товстому кишечнику не розщеплюється й не всмоктується, ферментується повільно, метаболізує з утворенням коротколанцюгових жирних кислот із вивільненням 3,5 ккал. Є еквівалентом 80% енергії крохмалю. Трагакант, карайя, полісахариди конжакового борошна — баластові речовини в харчуванні, які утримують воду, збільшують об'єм калових мас, виступають як регуляторами дефекації.

$\beta$ -глюкани використовуються у складі спеціальних дієтичних продуктів, а також як плівкоутворювачі, подібні до декстранів, побудованих з глюкози, і декстринів. Галактоманани набухають у шлунку, викликаючи почуття насичення й заглушають відчуття голоду, тому входять до складу БАДів для схуднення. Використання в кондитерських виробх глюкомананів заборонено внаслідок летальних випадків серед дітей, удушених набряклим полісахаридом. Також зафіксовано закупорку кишечника порошком конжакової камеді, яка поглинає об'єм рідини, в 100 разів більший за власний. У шлунку утворюється гель, що не перетравлюється. Фахівці вважають, що гель знижує засвоєння не тільки жирів і цукрів, але й вітамінів, мінералів і мікроелементів. Гуміарабік у низьких концентраціях (0,017%) застосовують як стабілізатор кольору червоного вина. Курдлан може спонтанно з'являтися у розчинах цукру, які зберігаються в нестерильних умовах.

Желатин отримав широке використання у Європі протягом декількох сотень років. Порошкоподібний желатин винайшов і запатентував Пітер Купер у 1845 році. За хімічним складом желатин близький до колагену, в основі молекули якого лежить поліпептидний ланцюг, утворений 19 амінокислотами, основними з яких є гліцин (до 30%), а також аланін, пролін, гідроксипролін, глютамін.

Для отримання желатину, колаген піддають мацерації та очищують кислотами або лугами, які розщеплюють його гідролітично на практично нерозгалужені, різної довжини, амінокислотні ланцюжки. Залежно від довжини ланцюга желатин має мол. м. від 40 000 до 300 000. Кінцевий продукт гідролізу позначається як желатин А (кислотний) або Ж. В (лужний), які відрізняються певними фізико-хімічними властивостями. Сухий желатин — аморфна, крихка, безбарвна або світло-жовта речовина, без смаку і запаху, практично нерозчинна в абсолютному спирті, етері, хлороформі, бензині та в інших органічних розчинниках. У холодній воді та розбавлених кислотах

дуже набрякає (не розчиняючись), але поглинає при кімнатній температурі (20–25 °С) 10–15-кратну кількість води. Набряклий желатин розчиняється при нагріванні, утворюючи розчин, який застигає в драглі. Желатин важчий за воду, містить близько 50% вуглецю, 6,6% водню, 18,3% азоту і 25,1% кисню. При зберіганні за наявності вологи або у водному розчині желатин швидко загниває, набуваючи спочатку кислої реакції, а потім виділяє аміак. При тривалому чи повторному нагріванні желатин зменшується, а потім зовсім зникає. Всі операції при виготовленні желатину здійснюються при низькій температурі та якнайшвидше. Желатин розчиняється в міцній оцтовій кислоті та в мінеральних кислотах, втрачаючи здатність до гелеутворення, але стає хорошим клеєм для скла, порцеляни та інших матеріалів. Желатин розчиняється в лужних водних розчинах. Водний розчин желатину не осідає при дії кислот та лугів, але осаджується таніном, спиртом, сулемою. При кип'ятінні зі слабкою сульфатною кислотою утворюються лейцин і глікокол, але не тирозин, що вказує на його відмінність від інших білкових тіл. Желатин несумісний з формальдегідом, солями ртуті, таніном.

У медицині та фармації застосовують желатин при шлункових, кишкових кровотечах та кровотечах легень, як плазмозамінювач крові при гемофілії, а також у вигляді клізм, мазей, плівок, паст, пастилок, пісаріїв та супозиторіїв. З желатину готують капсули (капсули з отворами), мікрокапсули та желатозу. В технології таблеток використовується як зв'язувальну речовину найчастіше в концентрації 1–10%. На основі желатину харчового випускаються губка желатинова, губка антисептична з канаміцином, желпластин і желатиноль. До складу желатину як харчового продукту, входить азот, який не засвоюється організмом. Вживання желатину сприяє пружності шкіри і міцності сполучних тканин; колагеновий протеїн зміцнює сполучні тканини. Желатин бере участь поряд із жирами і вуглеводами в теплообміні організмів. Використовують желатин також у харчовій промисловості; для виготовлення фотоемульсій; як столярний клей; у мікробіології — як середовище для культивування мікроорганізмів.

Агар-агар відомий як агар, кантен, агал-агал, японський риб'ячий клей — альгінат натрію — полісахариди, які одержують з бурих водоростей, дає прозорі безколірні драгли. Виготовляють у вигляді світло-коричневих пластинок з жовтим відтінком. Пластинки у воді (оптимальне співвідношення 1:10) бубнявлюють і набувають драглистої консистенції. Здатність утворювати драгли у нього в 4 рази вища, ніж у желатину. Альгінат натрію — сіль альгінової кислоти. Смаку і запаху не має, при тривалому кип'ятінні — своїх властивостей не змінює.

Полівініловий спирт  $[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-]_n$ , – твердий безбарвний синтетичний полімер з молекулярною масою  $85 \times 10^3$ . ПВС є термопластом, що характеризується широким молекулярно-масовим розподілом (ММР), наявністю в макромолекулах розгалужень, ацетатних (1,8 % від маси) і віцинальних ОН-груп (2 мол.%) [198, 199]. Ступінь кристалічності ПВС – 45 %; густина – 1270 кг/м<sup>3</sup>;  $n_D^{20} = 1,53$ , температура склування – 85 °С, температура плавлення – 230 °С, температура розкладу – 210 °С;  $C_p = 1,68$  кДж/(кг·К); теплостійкість за Мартенсом – 140 °С, за Віком – 160 °С; добре розчиняється у воді та вищих спиртах (гліколь, гліцерин), нерозчинний у етиловому та метиловому спиртах. ПВС має високу стійкість до олій, більшості органічних розчинників, нафтопродуктів, розбавлених кислот і лугів, окиснювачів, до дії світла і мікроорганізмів. За даними дериватографії, за 210 °С починається деструкція ПВС, що супроводжується дегідратацією і утворенням карбонільних груп. У водних розчинах ПВС при тривалому зберіганні перетворюється на гель. Водні розчини ПВС – безколіорові, не псуються і зберігають стабільність протягом декількох місяців, а при висиханні дають безбарвні прозорі, світлостійкі й газонепроникні покриття. ПВС – нетоксичний, завдяки чому широко використовується як самостійно, так і в суміші з крохмалем, казеїном чи латексом у різних галузях господарства [ ]. Плівки полівінілового спирту, отримані з водних розчинів – прозорі, характеризуються високою міцністю і стійкістю до стирання в 10 разів більшою, ніж у гуми, газопроникністю, що в 15-20 разів менша, ніж у каучуку та в 20 разів меншою, ніж у гуми [ ]. Плівки

орієнтуються розтягуванням. При цьому міцність в напрямку розтягування збільшується у 8-10 разів. Проникність упаковки відносно газів є кількісною характеристикою, що виражає здатність газів (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> і т. д.) проникати через матеріал упаковки за певний час. Проникність, зазвичай, залежить від типу матеріалу, його товщини, тиску і температури [ ]. Мізерно низьке значення газопроникності ПВС спостерігається у кристалічному стані полімерної лінійної структури з сильною міжланцюговою взаємодією через водневі зв'язки високоактивних полярних груп [ ]. Короткочасне нагрівання полімеру при 150 – 200 °С викликає підвищення жорсткості, зниження еластичності і повну втрату розчинності полімеру у воді внаслідок міжмолекулярного зшивання ланцюгів макромолекул. Сильна міжланцюгова взаємодія, а також жорсткість ланцюга гідрату сприяє дуже низькій газопроникності із-за щільної упаковки макромолекул цього полімеру. ПВС легко пластифікується гліцерином, етиленгліколем, бутиленгліколем та іншими речовинами. З нього виготовляють каучукоподібні матеріали, бензо- і олійностійкі плівки. Його використовують для модифікації карбамідо-, феноло- і меламіноформальдегідних олігомерів, підвищуючи пластичні і адгезійні властивості останніх. Такі клеї використовують у деревообробній і паперовій промисловості [ ]. Як впливає з табл.1.2, у склоподібного ПВС.

Таблиця 1.2.

#### Фізико-хімічні характеристики ПВС

№	Параметри ПВС	Одиниця виміру	Показник
1	Густина	кг/м <sup>3</sup>	1200
2	Показник заломлення		1,5
3	Межа міцності при розтягуванні	МПа	90
4	Температура склування	°С	85
5	Теплостійкість за Віка	°С	120



6	Коефіцієнт лінійного розширення		10
---	---------------------------------	--	----

можливість незалежного переміщення ланок відсутня, жорсткі ланцюги упаковані в полімері щільно, що і забезпечує високі фізико-хімічні показники.

Атоми ланок молекул знаходяться тільки в коливальному русі у положенні рівноваги, рух ланок і переміщення молекул не відбувається. Перехід полімеру в стан скла відбувається при певній температурі  $T_c$ , що зветься температурою склування. Температура склування ( $T_c$ ) визначає теплостійкість і морозостійкість полімеру. У стані скла знаходяться полімери з просторовою сітчастою структурою. Високоеластичний стан має місце при температурі вище температури склування  $T_c$ . Високоеластичний стан характеризується рухливістю ланок або груп ланок у ланцюзі макромолекул за відсутності переміщення ланцюга в цілому, навіть при невеликих навантаженнях. Макромолекули, здатні тільки згинатися. При збільшенні температури, полімер переходить у в'язкотекучий, подібний рідкому стану, але відрізняється від нього підвищеною в'язкістю. Енергія теплового руху макромолекул перевищує сили міжмолекулярної взаємодії, і макромолекули вільно переміщуються під дією навіть невеликих зусиль. Полімери з просторовою структурою знаходяться тільки у стані скла. Рідкосітчаста структура дозволяє отримувати полімери в склоподібному і високоеластичесному станах. Різні фізичні стани полімеру виявляються при зміні його деформації з температурою. Графічна залежність деформації, що розвивається за певний час при заданій нарузі, від температури називається термомеханічною кривою. На кривих є три ділянки, відповідні трьом фізичним станам. Середні температури перехідних областей називаються температурами переходу.

У полімерів з щільною сітчастою структурою під дією навантаження виникає пружна і високоеластична деформація, пластична деформація,

зазвичай, відсутня. У порівнянні з лінійними полімерами пружні деформації складають відносно велику частину, високоеластической деформацій набагато менше. Природа високоеластичної деформації, як і в лінійних полімерах, полягає в оборотній зміні просторової форми полімерної молекули, але максимальна деформація при розтягуванні, не перевищує 5-15 %.

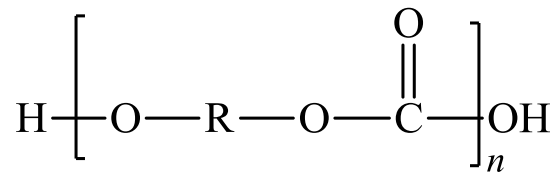
Полімери, як у кристалічному, так і в стані скла можуть бути орієнтованими. Процес здійснюється при повільному розтягуванні полімерів, що у високоеластичному або в'язкотекучому стані. Макромолекули і елементи надмолекулярних структур орієнтуються в силовому полі, набувають впорядковану структуру в порівнянні з неорієнтованими. Після того як досягнута бажана ступінь орієнтації, температура знижується нижче і отримана структура фіксується.

Міцність при розриві в напрямку орієнтації збільшується в 2-5 разів, в перпендикулярному напрямку міцність зменшується і становить 30-50 % міцності вихідного матеріалу. Модуль пружності в напрямку одноосьової орієнтації збільшується приблизно в 2 рази. Висока міцність поєднується з достатньою пружністю, що характерно тільки для високополімерів. Деякі властивості орієнтованих аморфних і кристалічних полімерів однакові, проте вони розрізняються фазовим станом, тому з плином часу у кристалічних полімерів поліпшується їх структура, а аморфні, орієнтовані полімери найчастіше надалі дезорієнтуються (особливо при нагріванні). Релаксаційні властивості полімерів залежать від часу дії і швидкості програми навантажень. Це обумовлено особливостями будови макромолекул. Під дією прикладених напружень відбувається як розпрямлення і розкручування ланцюгів (зміна їх просторової форми), так і переміщення макромолекул, пачок та інших надмолекулярних структур. Встановлення рівноваги (релаксація) досягається не відразу (від 10–4 с до декількох діб і місяців). Практичне значення мають випадки релаксації напруги при незмінному відносному подовженні і повзучості при постійному навантаженні в

статичних умовах. Коли зразок миттєво доведений до якогось значення деформації, і вона підтримується постійною, то від перебудови структури спостерігається поступове падіння напруги в матеріалі, відбувається релаксація напруги. Для лінійного полімеру в умовах дії зовнішньої напруги відбувається переміщення макромолекул відносно одна одної. Напруга поступово знижується і в межі прагне досягнути нуля. У сітчастих полімерах процес релаксації не може порушити міжмолекулярні хімічні зв'язки, тому напруга прагне досягти якогось рівноважного значення. Деформація змінюється в часі. Як для лінійного, так і для сітчастого полімерів спочатку миттєво розвивається пружна деформація, потім поступово розвивається рівноважна високоеластична деформація. Для лінійного полімеру сумарна деформація є більш високою, а в сітчастому полімері встановлюється рівноважна високоеластична деформація (пластична деформація відсутня). Після зняття навантаження пружна деформація зникає миттєво, високоеластична – поступово релаксує в сітчастому полімері до нуля, а в лінійному залишається пластична деформація. Для всіх полімерів характерне підвищення межі міцності зі збільшенням швидкості навантаження. При цьому зменшується вплив непружних деформацій. Зі зменшенням швидкості навантаження вплив непружних деформацій зростає.

Під старінням полімерних матеріалів розуміють мимовільну необоротну зміну найважливіших технічних характеристик, що відбувається в результаті складних хімічних і фізичних процесів, що розвиваються в матеріалі при експлуатації та зберіганні. На старіння полімерних матеріалів впливають світло, тепло, кисень та озон, волога з повітря та інші фактори немеханічного походження. Багаторазові деформації прискорюють старіння.

До полімерів штучного виробництва належать полікарбонати – лінійні поліефіри вугільної кислоти, що мають загальну формулу:



Природа замісника R має вплив на поділ полікарбонатів на:

аліфатичні, жирноароматичні і ароматичні.

Для макромолекул полікарбонатів характерна велика жорсткість, обмежене обертання ароматичних ядер, наявність порівняно великих ділянок, без полярних груп, що має вплив на слабку тенденцію до кристалізації, досить високі показники температури склування та в'язкості розплавів. Тобто хімічна будова суттєво впливає на здатність полікарбонатів до кристалізації і цілком залежить від їх, молекулярно-вагового розподілу.[7]

Найпоширенішим є полікарбонат на основі бісфенолу А з аморфною будовою. Проте у процесі подальшої обробки та експлуатації,

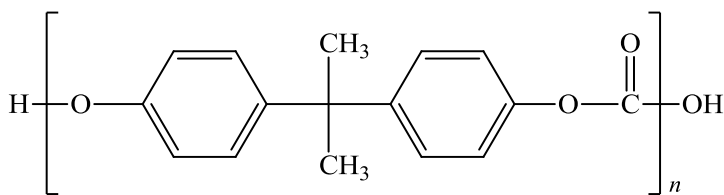


Рис.1.8. Полікарбонат на основі біс-фенола А

полімер може кристалізуватися і знаходитись в склоподібному стані, під час якого поряд з ближнім порядком з'являються впорядковані області дальнього порядку.

Упорядкований стан об'ємної частки полімерів оцінюють рентгеноструктурним аналізом. Так промислові виробляють 10-40%. Процес кристалізації полікарбонатів меншої від температури склування (149°C) сповільнюється так, що молекулярна впорядкованість, яка виникає в процесі переробки, лишається майже незмінною в інтервалі температур від -100 до +149 ° С. За умов кімнатної температури полімер знаходиться в

склоподібному стані[ ]. Коли метою є отримання полікарбонатів з високим ступенем кристалічності, то необхідністю є збільшення рухливості макромолекул у твердому стані, що досягається в результаті витримки полімеру протягом тривалого часу за температури вищої від температури склування, але нижчої від температури плавлення[1]. Аналогічний процес може відбуватися за умов повільного охолодження розплаву полікарбонату до температури склування.

Зразки полікарбонату високого ступеню кристалічності отримують при проведенні дробового осадження полімеру з розчину [3], повільного випаровування розчинника із розбавлених розчинів [4] та при повільному охолодженні розчинів полімеру в речовинах, що є його розчинниками тільки при підвищених температурах [5].

Полікарбонат при цьому у всіх перерахованих випадках витримується протягом певного часу стані, коли невеликі кількості розчинника збільшують рухливість макромолекул до величини, формування кристалів, моменту утворення елементарних стрічок і фібрил зі складнішими структурами. Такі морфологічні структури спостерігають за допомогою звичайного і електронного мікроскопа [2, 5].

У гірничій справі і дотичних галузях полімерні реагенти застосовують при флокуляції, збагаченні корисних копалин, заводненні родовищ нафти, підготовці бурових розчинів, спеціальних тверднучих речовин в'язучих матеріалів тощо.

Початок розвитку галузі знаменувався виробництвом основної сировини – продуктами переробки вугілля (продуктами коксування і газифікації кам'яного вугілля). Сучасне виробництво полімерів базується на вуглеводнях — продуктах переробки нафти, попутного і природного газу. Відсоток такого виду сировини становить близько 90 %, продуктів переробки вугілля — 9—10%, рослинної сировини — 1%.

Вартість сировини в собівартості виробництва полімерів становить 70—80%.

Мономери є основною сировиною для виробництва полімерів. Це вуглеводневі гази різних джерел, такі як природні та попутні нафтові гази, гази нафтопереробки – продукти основного органічного синтезу, що належать до різних гомологічних рядів:

- парафіни —  $C_1 - C_5$ , від метану до пентану, що зустрічаються у природному і попутному нафтовому газі та утворюються при термічних і каталітичних процесах переробки нафти, вугілля та інших паливновидобувних копалин;
- олефіни — етилен, пропілен, бутилен, утворений у результаті термічного та каталітичного процесів переробки нафти, гідрування вуглеводневих газів групи парафінів;
- диолефіни – бутадієн, ізопренізопрен, що мають велике практичне значення та найбільш економічно утворюються при дегідруванні вуглеводнів групи А і Б;
- ацетилен, що одержується у процесі крекінгу або піролізу вуглеводнів парафінового ряду.
- Циклічні іміди – ди- й тетра-карбонові кислоти, що є високоактивними мономерами та використовуються у реакціях процесів поліконденсації, міграційної полімеризації, циклоприєднання. Полімери ланцюгової або циклічної будови, утворені при цьому мають цікаві властивості.

При синтезі проміжних продуктів (напівпродуктів) таких як фенол, анілін, метанол, етиловий спирт, бутадієн, стирол, вінілацетилен, формальдегід використовують мономери, з подальшою відповідною переробкою цих напівпродуктів, з яких одержують складніші органічні

речовини, до переліку яких входять синтетичні смоли, пластмаси, каучуки та ін.

Продукти переробки нафти і газу етилен, пропілен, бутилен є вихідними сполуками, на яких базується основний органічний синтез. Одна половина етилену, використовується на одержання поліетилену, друга половина є базовою у виробництві етиленоксиду, стиролу, вінілхлориду, вінілацетату — мономерів великотоннажних полімерів.

Пропілен використовують для отримання поліпропілену (20%), пропіленоксиду (15%), акрилонітрилу (20%), ізопропілбензолу, спиртів, а також фенолу (40%), епіхлоргідрину, метакрилату.

Такі ароматичні вуглеводні як бензоли, толуоли, ксилоли до 50-х років були продуктами коксохімічної сировини, сьогодні одержуються з нафтової сировини у процесі крекінгу, дегідрогенізації нафтових вуглеводнів, при циклізації парафінових вуглеводнів. У подальшому з них одержують цілий ряд мономерів. Як приклад, можна привести бензол і фенол, малеїновий ангідрид і стирол, ксилол і терефталева кислота, одержана шляхом окиснення, із нафталіну — фталевий ангідрид і т.д.

Іодид самарію використовують у якості реагента у хімії високомолекулярних сполук, для отримання ряду нових функціональних полімерів.

Полікарбонат не має аналогів за механічними властивостями серед вживаних в даний час полімерних матеріалів. Він поєднує такі властивості, як висока термостійкість, унікальна ударостійкість і висока прозорість. Його властивості мало залежать від змін температури, а критичні температури, при яких цей матеріал стає крихким, перебувають поза діапазону можливих негативних температур експлуатації.

Перераховані вище властивості полікарбонату зумовили його широке застосування в багатьох галузях замість кольорових металів, сплавів і

силікатного скла. Завдяки високій механічній міцності, що поєднується з малим водопоглинанням, а також здатності виробів з нього зберігати стабільні розміри в широкому діапазоні робочих температур, полікарбонат успішно використовується в багатьох галузях промисловості.

Полікарбонат характеризується комплексом високих механічних показників, який залежить від молекулярної ваги, структури, ступеня кристалічності і молекулярно-вагового розподілу зразка. Нижче табл.1.3 наведені характеристики міцності полікарбонату на основі бісфенолу А з середньою молекулярною вагою близько 30000 (подальше збільшення молекулярної ваги не супроводжується відчутним поліпшенням механічних властивостей) [5].

Таблиця 1.3

Механічні характеристики полікарбонату на основі бісфенолу А з середнім молекулярною вагою близько 30000.

Характеристика	Показник
Густина, г/см <sup>3</sup>	1,2
Ударна вязкість без надрізу (% зразків, не зруйнованих при ударі молотом 392 Н) з надрізом, Н/м	100 >19,6·10 <sup>7</sup>
Руйнуюча напруга, Па	
при розтязі	637·10 <sup>5</sup>
при зстисканні	784·10 <sup>5</sup>
при вигині	618·10 <sup>5</sup>
Відносне подовження при розриві, %	75
Модуль пружності, Па	
при розтязі	21,5·10 <sup>8</sup>
при вигині	22·10 <sup>8</sup>
Деформація під навантаженням 274 Па, %	
при 25°С	0,2



при 70°C	0,3
Твердість по Брінеллю, Па	(784 – 980)·10 <sup>5</sup>
Коефіцієнт тертя при швидкості 1 см / с без змащення	0,24
полікарбонат по полікарбонату	0,73
полікарбонат по сталі	0,35
сталь по полікарбонату	
Стійкість до стирання по Таберу, мг / 103 циклів	10 – 13

Полікарбонати характеризуються високими фізико-механічними показниками в широкому інтервалі температур. Нижче наведено (табл. 1.4) основні показники теплофізичних властивостей полікарбонату на основі бісфенолу А:

Таблиця 1.4.

Теплофізичні властивості полікарбонату на основі бісфенолу А.

Характеристика	Показник
Температура склування, °С	141 – 149
Температура плавлення, °С	220 – 230
Температура розкладання, °С	>320
Робоча температура (без зміни розмірів), °С	
на повітрі	120 – 130
у воді	60 – 80
Морозостійкість, °С	< -100
Усадка при литті, см / см	0,005 – 0,007
Питома теплоємність, Дж / (г • К)	1090 – 1255
Коефіцієнт теплопровідності, В / (м • К)	0,22
Коефіцієнт лінійного розширення, 1/°С • 10 <sup>5</sup>	6 – 7
Теплостійкість, °С	

за Мартенсом	115 – 127
за Віком	158 – 165
Можливість горіння	Самозгасаючий матеріал

Для дослідження поведінки полікарбонату при нагріванні використовуються термогравіметричний і диференційний термічний аналізи. Ці методи дозволяють визначити температуру і теплоту плавлення, а також температуру склування.

При температурі вищій від температури склування, полікарбонати розм'якшуються, переходять до високоеластичного стану. Так як в'язкість розплаву високомолекулярних ароматичних полікарбонатів поблизу температури плавлення дуже висока, важко встановити перехід з твердого стану в рідкий звичайними методами. Тому температури плавлення полікарбонатів, що наводяться в літературі, слід розглядати як наближені, оскільки часто не вказується ні метод їх визначення, ні ступінь кристалічності полімеру. Значно більш надійними є дані про температури склування полікарбонатів, так як можуть бути визначені досить точними і відтворюваними фізичними методами, наприклад рефрактометричними або дилатометричними[9].

### **Висновки до розділу 1**

**1.** З'ясовано, що перспективним є використання нетоксичних біополімерів (хітозан) з унікальними фізіологічними і екологічними властивостями такими як біологічна сумісність, біологічна деструкція, фізіологічна активність, радіаційна стійкість, з доступністю сировинних джерел, для його отримання і здатністю до біологічної деградації.

**2.** З'ясовано, що ПВС нетоксичний, добре розчиняється у воді та вищих спиртах (гліколь, гліцерин), нерозчинний у етиловому та метиловому спиртах, має високу стійкість до олій, більшості органічних розчинників,

нафтопродуктів, розбавлених кислот і лугів, окиснювачів, до дії світла і мікроорганізмів, за 210 °С починається деструкція ПВС, у водних розчинах ПВС при тривалому зберіганні перетворюється на гель, а при висиханні дають безбарвні прозорі, світлостійкі й газонепроникні покриття, з високою міцністю і стійкістю до стирання в 10 разів більшою, ніж у гуми, газонепроникний.

3. Діелектрична проникність полікарбонатів практично не залежить від температури, а електрична міцність не залежить від вологості навколишнього середовища, а залежить від товщини досліджуваного зразка. З підвищенням температури показник заломлення зменшується, причому на прямій фіксується різкий перелом поблизу температури склування. Показники заломлення можуть лежати в області 1,56-1,65.

4. Показано, що проведення синтезу на основі бісфенолу А можливе за трьома схемами методів поліконденсації у розчині, міжфазової поліконденсації і поліконденсації у розплаві.

5. З'ясовано, що полікарбонати характеризуються високими фізико-механічними показниками в широкому інтервалі температур і їх основними виробниками можуть бути лише країни із великими промисловими ресурсами.

## **РОЗДІЛ 2.**

### **ВИКОРИСТАННЯ ПОЛІМЕРНИХ ТЕХНОЛОГІЧНИХ РОЗРОБОК У НАФТО-ХІМІЧНІЙ ГАЛУЗІ**

Використання полімерних покриттів та понтонів при зберіганні рідких нафтопродуктів в резервуарних парках є актуальним сьогодні. Так застосування еластичної бензонепроникної плівки з трубчастим елементом для охолодження, що зменшує випаровування вуглеводневих рідин. Для зберігання вуглеводневих рідин без утворення пари, запропоновано систему, що містить контейнер для зберігання рідини в умовах, що виключають її

випаровування. При цьому паливо, що зберігається в резервуарі, випаровується, накопичуючись під плівкою, поверхня якої охолоджується від трубчастого елемента. При охолодженні, пара конденсується і повертається назад у рідину, поверхня якої при цьому також охолоджується. В середині контейнера по периметру основи закріплена еластична мембрана. Герметична порожнина над нею заповнена інертним газом (азот, діоксид вуглецю, стиснені димові гази), який надходить від джерела з підвищеним тиском. Тиск газу над мембраною підтримується на рівні, що виключає утворення пари в об'ємі вуглеводневої рідини. Тиск газу через мембрану передається рідині, що знаходиться під нею.

При використанні газоподібного пального, парогазова суміш, що містить незначну кількість випарованої рідини, застосовується в якості паливного газу, наприклад на НПЗ, а при використанні інертного газу, суміш направляють до атмосфери.

За цією технологією зменшуються втрати від випаровування при «малих» і «великих диханнях» резервуару, «зворотнього видиху» та вентиляції газового простору. При високих затратах, рівень втрат рідких вуглеводнів лишається високим.

На теперішній час розроблено і використовується багато різновидностей понтонів. Найпоширенішими серед них є два типи екранів. Перший, що безпосередньо плаває на поверхні нафтопродукту, а другий – спирається на поплавки з утворенням газового прошарку між екраном і поверхнею рідини. Так, конструкція понтону типу «Ultraflote» являє собою суцільний алюмінієвий диск з поперечними балками з алюмінієвого прокату та порожніх алюмінієвих поплавків трубчастого типу з використанням еластичного затвору. За даними американських нафтових корпорацій, при зберіганні бензину в резервуарі місткістю 10 000 м<sup>3</sup> при оборотності 25 циклів, щорічні втрати без понтона становлять 1310 м<sup>3</sup>, а із застосуванням такого екрана – 65,5 м<sup>3</sup> [ ].

Металеві і синтетичні понтони, що плавають у формі диска на поверхні нафтопродукту і закривають не менше 90% його поверхні, розміщують в резервуарах зі стаціонарною покрівлею для зменшення швидкості насичення газового простору парою нафтопродуктів [ ]. Синтетичні понтони більш привабливі і складаються з кільця жорсткості, на які натягнута сітка, що служить основою для покриття з газонепроникної поліамідної плівки. Плавучість даної конструкції забезпечується поплавцями, виконаними з хімічно стійкого до нафтопродуктів плівкового пінопласту. Набули поширення і синтетичні понтони з пінополіуретану (ППУ) [ ]. Для запобігання насиченню ППУ нафтопродуктом і придання поверхні понтона струмопровідних властивостей, його поверхню вкривають поліолонеповненим латексом – неметалічним газонепроникним жорстким матеріалом низької густини (від 15 до 100 кг/м<sup>3</sup>). Понтон роблять з поліуретанової піни, отриманої шляхом реакції поліолу та ізоціанату в присутності каталізатора і агента-розширювача.

Понтон «Coverblot» компанії «Larosch Buvj» виготовляють з панелей жорсткого пінопласту, фанерованих з обох боків алюмінієвим листом. Панелі скріплюють болтами за допомогою затискних планок.

Незалежно від конструкції, усі понтони повинні бути заземлені для уникнення розрядів статичної електрики, забезпечені спрямовуючими для запобігання обертанню конструкції під впливом струменів нафтопродукту і опорами для забезпечення можливості зачистки і ремонту днища. Одним з найважливіших вузлів будь-якого понтону є ущільнюючий кільцевий затвор, оскільки саме від якості герметизації зазору між газонепроникним «диском» і стінкою резервуару залежить величина скорочення втрат нафтопродукту від випаровування [ ].

Практика доводить, що полімерні синтетичні понтони мають низку переваг перед металевими. Вони є більш простими у монтажі, практично непотоплювані, гнучкі. За низької металоємності їх ремонтують без

застосування зварювальних робіт. Недоліком цього способу є висока вартість, низькі антистатичність та пожежебезпечність покриття, вузький температурний інтервал застосування і короткий термін використання [ ].

Нанесення на поверхню нафтопродукту спеціального покриття у вигляді плівки, емульсії, піни, здатного текти і добре розтікатися по всій поверхні нафтопродукту, ізолюючи його від газового простору. Захисні покриття даного типу (плівки, емульсії, піни) перешкоджають випаровуванню нафтопродуктів, і їх можна застосовувати як у щойно збудованих резервуарах, так і в тих, що експлуатуються з будь-якою конструкцією покрівлі без її модернізації [ ]. Обов'язковою умовою застосування такого плаваючого покриття, є дотримання співвідношення густини нафтопродукту, і нанесеного на його поверхню захисного матеріалу. Проте такі покриття мають низьку стійкість, малий термін та вузький інтервал застосування.

Сфери застосування полікарбонатів визначаються комплексом цінних властивостей цього класу термопластичних матеріалів. Полікарбонати застосовуються в різних галузях промисловості і в побуті, там, де від матеріалу потрібні високі показники міцності, термостійкість, мала плінність, стабільність розмірів виробів, негорючість, незначне водопоглинання, фізіологічна інертність і стійкість до дії різних хімічних реагентів.

Полікарбонати успішно використовують для виготовлення конструкційних і електроізоляційних приладів. А також високоточних інструментів і деталей, корпусів побутової та електронної техніки. Маючи високу хімічну стійкість, полікарбонат успішно використовується в різних агресивних середовищах, ніяких хімічних і фізичних змін з самим матеріалом не відбувається.

Всі перераховані властивості даного полімерного матеріалу дозволили використовувати його, замінюючи кольорові метали, сплави і силікатне скло. Полікарбонат широко використовують для виготовлення деталей електронної техніки і кольорових телевізорів, корпусів і кришок батарей, телефонних апаратів та іншої високоточної і складної апаратури. Порівняно хороші оптичні властивості полікарбонату зумовили його застосування у виробництві світлотехнічних деталей для автомашин, обладнання для шахт, дорожньої сигналізації і телефонних дисків.

Біологічна інертність полімерного матеріалу і стерилізація виробів з нього дали можливість використовувати полікарбонат в медицині. Наприклад, з нього виробляють судини для крові, корпуси бормашин, зубні протези, чашки Петрі і багато іншого. На основі використання полікарбонату випускають молочні пляшки, труби для транспортування молока, соків, пива і вина. Також на його основі виробляють посуд, деталі для холодильників, міксерів, посудомийних і пральних машин.

На сьогоднішній день широко використовується полікарбонат в будівництві. Його застосовують для виготовлення вікон, навісів, козирків і стінових перегородок. З цілих листів полімерного матеріалу збирають теплиці, оранжереї, обладнають альтанки і веранди. Використання полікарбонату в будівництві дає прекрасну можливість швидкого і ефективного зведення необхідного споруди в промислових секторах і на приватному подвір'ї.

Сфери застосування полікарбонату:

- в автомобілебудуванні - 20%;
- у виробництві оптичного скла - 20%;
- у виробництві віконного скла - 20%;
- у виробництві обладнання і техніки - 15%;

- у виробництві товарів народного споживання - 10%;
- в індустрії відпочинку - 10%;
- в медицині - 5%.

Виробничі потужності полікарбонату в усьому світі в 2015 році по країнах (у тисячах тонн на рік) табл.2.1:

Таблиця 2.1

Виробництво полікарбонату у світі у 2015 році

Країна	Виробництво, тис.т/рік
США	776
Китай	582
Південна Корея	533.5
Японія	485
Німеччина	485
Тайланд	436.5
Тайвань	339.5
Саудівська Аравія	242.5
Іспанія	242.5
Нідерланди	242.5
Інші	485

Основні виробники: Bayer Material Science AG, Sabic Innovative Plastics, Samyang Busines Chemicals, Dow Chemical / LG DOW Polycarbonate, Teijin.

**Висновки до розділу 2**

1. Доведено практичним застосуванням, що полімерні синтетичні понтони мають низку переваг перед іншими покриттями, зокрема перед металевими. Вони є більш простими у монтажі, практично непотоплювані, гнучкі та пластичні. За низької металоємності їх ремонтують без застосування зварювальних робіт.



## Розділ 3.

### 3.1. Плівкотвірні властивості ряду полімерних зразків

Визначення в лабораторних умовах товщини плівок, утворених розчинами гідрофільних поверхнево-активних речовин (ПАР), стабілізованих полімерними сполуками, при нанесенні їх на поверхні гідрофобних рідин проводили за умов кімнатної температури повітря, атмосферному тиску в інтервалі від 84 до 106,7 кПа і відносній вологості повітря до 95 %.

В кювету розміщували гідрофобну рідину (бензин А-95), на поверхню якої наносили аерований гідрофільний розчин плівкоутворюючої ПАР, стабілізованої полімером і систему витримували при кімнатній температурі протягом 1 години для формування плівки та встановлення рівноваги. Товщина захисної плівки визначалась шляхом проведення вимірювання опору на установці, схема якої наведена на рис.3.1.

Товщину плівки на поверхні, утвореної на поверхні гідрофобної рідини розраховували за співвідношенням електричного опору вихідного плівкоутворюючого розчину  $R_p$  і плівки  $R_n$ . При розрахунку враховувався той факт, що показник електропровідності гідрофобної рідини є значно нижчим, показника плівкоутворюючого розчину і величина питомого опору ділянок плівки однакова.

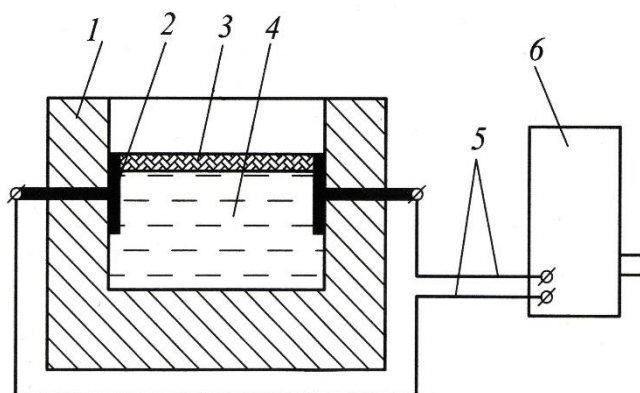


Рис.3.1. Схема установки для визначення товщини плівок на поверхні гідрофобної рідини: 1 – кювета; 2 – електроди (неіржавіюча сталь, 15×15мм,

відстань між електродами 20 мм); 3 – плівка покриття ПАР; 4 – гідрофобна рідина  
5 – вимірювальний прилад «Вимірювач універсальний Е7-11», 6 – з'єднувальні провідники.

Гідрофобний розчин заливали в кювету у такій кількості, щоб електроди покривалися рідиною до половини висоти (7,5 мм). До клем електродів під'єднували зажими з'єднувальних провідників. Товщина ( $\sigma$ ) водної плівки розраховувалась за формулою:

$$\sigma = h R_p / R_n 1000, \quad (1)$$

де  $h$  – висота пластини електроду, мм, що покрита розчином;

$R_p$  – опір гідрофільного розчину ПАР, ом;

$R_n$  – опір розчину плівкоутворюючого ПАР, стабілізованого полімером, нанесеного на поверхню гідрофобної рідини, ом;

1000 – коефіцієнт, який враховує переведення міліметрів в мікрометри.

Результати випробувань із визначення товщини плівки гідрофільних вспінених плівкоутворюючих ПАР на поверхні гідрофобних рідин наведено в табл.4.1.

На поверхню гідрофобних рідин наносили вспінені розчини ПАР «Форетол», «Універсальный», «АFFF-3М» (Бельгія), «АFFF» (Південно-Африканська Республіка), а також дослідні зразки на основі піноутворювача «Пегас» і фтороксану. Результати випробувань показали, що метод визначення товщини гідрофільних плівок дає значну розбіжність результатів при паралельних випробуваннях і тому не вдалося визначити чітку залежність між об'ємом розчину ПАР, нанесеного на поверхню гідрофобної рідини (бензину А-95) і товщиною гідрофільної плівки на поверхні гідрофобної рідини. Метод дав змогу визначити залежність товщини плівки від моменту її утворення з часом протягом якого вона була стабільною

(«Універсальний» і «АFFF-3М»). «Форэтол» не утворює такої плівки на поверхні гідрофобних рідин.

Дослідні розчини ПАР на основі вспінених гідрофільних розчинів ПАР «Пегас» і фтороксану також утворюють плівку на поверхні гідрофобної рідини, товщина якої з часом зменшується.

За ефективністю плівкоутворення (маси плівкоутворювача) випробувані полімери, що застосовували для стабілізації вспінених гідрофільних розчинів вищенаведених ПАР, можна розмістити в ряд: полівініловий спирт – середнє відсоткове значення маси плівки 35%, вишнева камедь – відсоткове значення маси плівки 24,3%, желатин – відсоткове значення маси плівки, складає 23,1%, за ним цукроза середнє відсоткове значення маси плівки цукрозина складає 16,6%, крохмаль – середнє відсоткове значення маси плівки крохмалю складає 13,5%, ксантанова смола – середнє відсоткове значення маси плівки 11,2% Таким чином, загальний висновок за ефективністю плівкоутворення полімерів можна розмістити випробувані полімери у наступний спадаючий ряд: вишнева камедь, желатин, цукроза, крохмаль і ксантанова смола. Крім того, ці полімери є екологічними, можуть швидко і повністю розкладатися в ґрунті та мінімально впливати на його екологічну чистоту.

### **3.2. Ізолююча здатність плівкоутворюючих полімерних покриттів**

Ізолюючу здатність плівок, утворених вспіненими гідрофільними розчинами поверхнево-активних речовин, стабілізованими полімерними сполуками, нанесених на поверхні гідрофобних рідин визначали в лабораторії за умов кімнатної температури повітря, атмосферному тиску в інтервалі від 84 до 106,7 кПа і відносній вологості повітря до 95 %.

Для цього в кюветі 2 (рис. 3.2) розміщували 50 мл гідрофобної рідини, на яку наносили поверхнево-активну систему на основі аерованого гідрофільного розчину поверхнево-активної речовини

термостатували протягом 15-20 хв. для формування захисного шару і встановлення рівноваги. Вентилем 1 регулювали висоту видимого полум'я газового пальника на рівні 10 мм, який встановлювали на висоті 30мм від поверхні захисного шару. Ізольюючу здатність аерованих ПАС оцінювали за проміжком часу від піднесення відкритого полум'я до спалаху гідрофобної рідини.

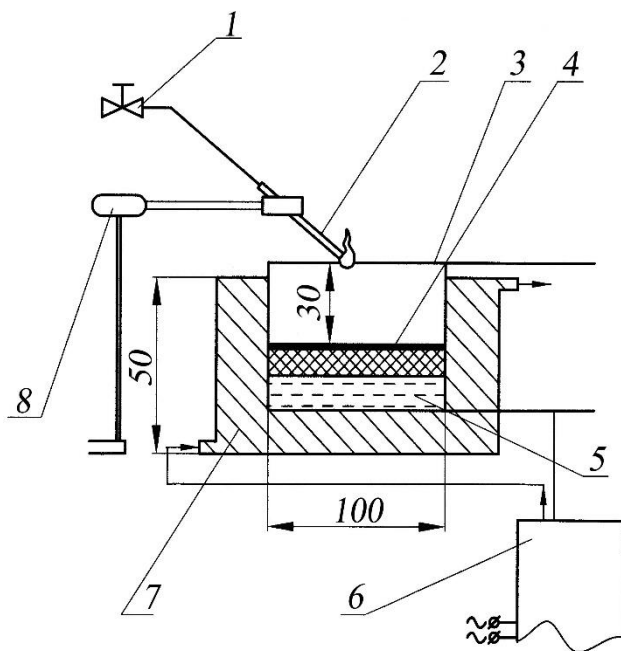


Рис.3.2. Схема установки для визначення ізолюючої здатності стабілізованих поверхнево-активних систем, нанесених на поверхню гідрофобних рідин 1 – вентиль, 2 – газовий пальник, 3 – кювета, 4 – ПАС; 5 – гідрофобна рідина; 6 – термостат; 7 –термостатована рідина (вода), 8 – штатив

Результати випробувань із визначення ізолюючої здатності плівок ПАС, утворених вспіненими гідрофільними розчинами поверхнево-активних речовин «АFFF – 3М» (Бельгія) і «Форетол», стабілізованими полімерними сполуками, нанесених на поверхню гідрофобних рідин (бензину А – 95) при температурі 18 °С занесено в табл.3.1.

Результати випробувань показують, що при збільшенні кількості плівкоутворюючих розчинів ПАС нанесених на поверхню гідрофобних рідин, ізолююча здатність плівок збільшується.

Таблиця 3.1

Результати випробувань із визначення ізолюючої здатності плівок, утворених поверхнево-активними системами на поверхні гідрофобної рідини

№ п/п	Ізолююча здатність, с						
	«АFFF – 3М»			«Форэтол»			
	3 см <sup>3</sup>	4 см <sup>3</sup>	6 см <sup>3</sup>	2 см <sup>3</sup>	3 см <sup>3</sup>	4 см <sup>3</sup>	6 см <sup>3</sup>
1	1 73	2 45	2 80	2 00	202	280	2 18
2	2 02	2 60	2 70	2 05	217	260	2 05
3	1 62	2 65	2 68	2 12	215	240	2 12
4	2 10	2 40	2 60	1 85	206	240	1 95
5	1 95	2 30	2 85	1 95	212	255	1 95
6	2 00	2 85	2 80	2 05	220	260	2 10
сер. знач.	1 90	2 54	2 74	2 00	212	256	2 06

Необхідно відмітити, що величина ізолюючої здатності залежить від того, з якою швидкістю розчин наноситься на поверхню дослідної рідини. Тому необхідно максимально витримувати однакові умови

нанесення плівкоутворюючого розчину на поверхню дослідної рідини. Вспінені 6%-ві розчини гідрофільного розчину «Пегас» з добавкою фтороксану практично не мають ізолюючої здатності – пари бензину А-95 спалахують практично відразу після внесення пальника до кювети.

На ефективність захисної дії поверхнево-активних стабілізованих систем впливають такі фактори: як природа піноутворювача, кратність піни, спосіб її подавання, хімічний склад обраної композиції, температура навколишнього середовища. Порівнюючи час захисної дії плівок різних успішних плівкоутворюючих гідрофільних розчинів ПАР, слід відзначити, що їх ізолююча здатність відчутно знижується у розбавлених розчинах і зростає у більш концентрованих.

### **Висновки до розділу 3**

1. Величина ізолюючої здатності залежить від того, з якою швидкістю розчин наноситься на поверхню дослідної рідини. Тому необхідно максимально витримувати однакові умови нанесення плівкоутворюючого розчину на поверхню дослідної рідини.

2. На ефективність захисної дії поверхнево-активних стабілізованих систем впливають такі фактори: як природа піноутворювача, кратність піни, спосіб її подавання, хімічний склад обраної композиції, температура навколишнього середовища. Ізолююча здатність відчутно знижується у розбавлених розчинах і зростає у більш концентрованих.

### **Розділ 4.**

## **ВПЛИВ НА НАВКОЛИШНЄ СЕРЕДОВИЩЕ КОМПОНЕНТІВ ВИРОБНИЦТВА СИНТЕТИЧНИХ І ПРИРОДНИХ ПОЛІМЕРІВ ТА УТИЛІЗАЦІЯ ПОЛІМЕРНИХ ВИРОБІВ**

У сучасних умовах глобалізації і урбаністичного розвитку цивілізації людство опинилося перед дилемою «бути чи не бути» [1]. Не дивлячись на економічну і енергетичну кризи, що сьогодні охопили всі країни світу, проблема забруднення землі, води і повітря лишається найактуальнішою.

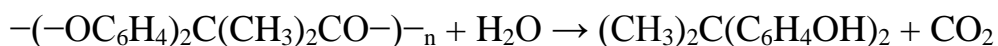
Сьогодні, коли на весь зріст перед людством постала проблема вироблення стратегії виживання на нове тисячоліття, особливого значення набирає рішення колізій між цивілізацією та природою. В умовах екологічної та енергетичної криз у світі не менш важливою є проблема масштабівправлячої людської діяльності. Досягнуто небувалих успіхів у вирішенні наукових і технічних завдань, вдалось подолати межі земного тяжіння, але забруднення земних, водних та повітряних ресурсів досягло небувалої межі. Людство не повинно зупинитись на шляху прогресу, а повинно знайти шлях для збереження життя на планеті, взяти на себе відповідальність за подальшу еволюцію Землі, інакше у нього не буде майбутнього. Усі наші дії несуть відтінок наших думок, тому ми несемо відповідальність за свої досягнення не тільки перед собою, а й перед наступними поколіннями [1].

Причиною ситуації, що виникла є низька екологічна культура, відсутність екологічного підходу до конструювання та експлуатації сучасної техніки. Нафта та нафтопродукти – головні забруднювачі середовища [2], [3]. Використання продуктів нафтопереробки (зокрема полімерні сполуки) також ведуть до значних забруднень, оскільки токсичні речовини, що випаруються в повітря, з осадами потрапляють до ґрунту, а надалі відповідно й до водоймищ [4].

З усіх різновидів відходів, зроблених людиною найбільшу небезпеку для навколишнього середовища становлять відходи полімерів. Полімери розкладаються дуже повільно, вони самі і сполуки їхнього розкладу сильно забруднюють навколишнє середовище. Характерною рисою полімерних відходів є те, що вони стійкі до агресивних середовищ, не гниють, не розкладаються, процеси деструкції в природних умовах протікають досить

повільно і, перш, ніж вони будуть становити інтерес для мікроорганізмів ґрунту, повинно пройти 80 – 100 років.

Дослідження показали, що при високих температурах між 70 ° С та 80 ° С та високою вологістю полікарбонати гідролізуються до бісфенолу А. Цей стан подібний до того, що спостерігається на більшості сміттєспалювальних установках. Через 30 днів при таких умовах утворюються поверхневі кристали. Вимірювання показали, що близько 70% поверхонь кристалів є бісфенолом А (БФА)[10]. БФА - це сполука, яка в даний час перебуває у списку потенційних небезпечних для здоров'я речовин. Він знаходиться у списку спостереження багатьох країн, таких як США та Німеччина[11].



Вилуговування БФА з полікарбонату також може виникнути при температурі навколишнього середовища та нормальному значенні рН (на звалищах). Кількість вилуговування зростає, коли матеріал стає старішим. Дослідження показало, що розкладання БПА на звалищах (в анаеробних умовах) не відбудеться[11]. Врешті-решт, він потрапить у водні об'єкти та сприятиме забрудненню водних ресурсів[11-12].

При наявності ультрафіолетового світла окислення цього полімеру дає такі сполуки, як кетони, феноли, о-феноксibenзойна кислота, бензиловий спирт та інші ненасичені сполуки. Це було запропоновано в рамках кінетичних та спектральних досліджень. Жовтий колір, утворений після тривалого впливу на сонці, також може бути пов'язаний з подальшим окисленням фенольної кінцевої групи[13]

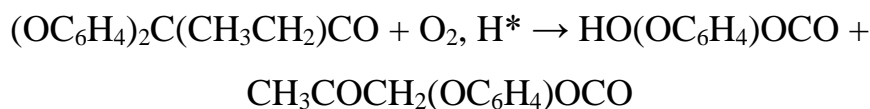


Цей продукт може бути додатково окислений, щоб утворювати менші ненасичені сполуки. Це може відбуватися за допомогою двох різних шляхів, утворені продукти залежать від того, який механізм має місце.

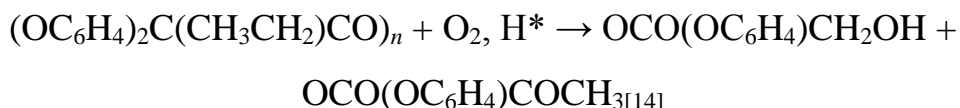


Фотоокислювальні реакції:

Шлях А



Шлях Б



Фотостаріння є ще одним способом деградації полікарбонатів. Молекули полікарбонату (наприклад, ароматичне кільце) поглинають УФ випромінювання. Ця поглиненна енергія викликає розщеплення ковалентних зв'язків, що ініціює процес фотостаріння. Реакцію можна поширювати через окислення бічного ланцюга, або окиснення кільця. Сформовані продукти включають фенілсаліцилат, групи дигідроксибензофенону та групи гідроксидифенілового ефіру.



Полікарбонат Фенілсаліцилат 2,2-дигідроксибензофенон

Відходи полікарбонату деградують при високих температурах до утворення твердих, рідких і газоподібних забруднюючих речовин. Дослідження показали, що продукти складають близько 40-50% мас. Рідини, 14-16% мас, а 34-43% мас. Залишаються твердими. Рідкі продукти, що містять в основному фенольні похідні та бісфенол також присутні. Тому спалювання цих дисків також не є виходом способом утилізації. Похідні фенолу - забруднювачі навколишнього середовища, класифіковані як леткі органічні сполуки (ЛОС). Дослідження показують, що вони, ймовірно, сприятимуть утворенню озонового шару на місцях біля поверхні Землі та збільшуватимуть фотохімічний смог. Вони можуть накопичуватися в організмах, стійкі на звалищах, незмінно випаровуються і залишаються в

атмосфері. Відомо, що знаходження полікарбону у відкритому стані супроводжується реакціями фотоокиснення і термічної деградації, які вказують на його потенційну небезпеку для здоров'я людини та довкілля.

В Україні щорічно утворюється біля 6 млн т полімерних відходів, серед яких майже 50% складають відходи пакування. За цими показниками Україна не набагато відстає від розвинутих країн Західної Європи, але на відміну від цих країн, де утилізується від 35 до 70% полімерних відходів, у нас найбільш популярним залишається захоронення їх на полігонах, а точніше кажучи на звалищах.

Усі полімерні відходи можна розділити на кілька видів: перші чотири являють собою відходи сфери виробництва, а ще двоє – відходів сфери споживання:

1. Відходи промисловості, що виробляє полімери.
2. Відходи промисловості, що переробляє полімери.
3. Відходи промисловості, що використовує полімери (напівфабрикати) у своїй продукції.
4. Відходи промисловості, що використовує полімери (напівфабрикати і готові вироби) у процесі виробництва своєї продукції.
5. Полімерне пакування.
6. Полімерні вироби в індивідуальному споживанні.

До відходів промисловості, що виробляє полімери, слід віднести: кірки, що утворюються на стінках реакторів і фільтрів, некондиційні полімери (знижена або підвищена молекулярна маса, небажана ізометрія, нестандартні розміри часток), зразки матеріалів після фізико-хімічних досліджень. Близько 40% таких відходів ще можуть бути реалізовані як товарна продукція. У більшості

випадків такі відходи використовує сам виробник пластмас, тим самим здійснюючи їх рециклінг (за допомогою деполімеризації, наприклад, методом низькотемпературного піролізу або оксидного розкладання). Це стало можливим тому, що такі відходи гомогенні, з наперед відомими фізико-хімічними властивостями і завдяки цьому можуть бути використані у технологічному процесі.

Частину полімерних відходів знищують шляхом спалювання або захоронення. При спалюванні на смітниках, на сміттєспалювальних заводах в атмосферу виділяються такі отрутні продукти як фтористий і хлористий водень, фосген, ціаністі з'єднання, а також сполуки, які містять діоксин, та мають канцерогенні властивості. Захоронення в землю вимагає усе більше площ під полігони та смітники. Продукти деструкції в цьому випадку розносяться в основному ґрунтовими водами.

+Проблема переробки полімерних відходів злободенна як з екологічної точки зору, так і з позиції збереження ресурсів. У той же час, висока стійкість полімерних відходів до зовнішнього середовища і всі зменшувані ресурси традиційної сировини, зокрема, зниження запасів і підвищення вартості нафти і газу, змушують до повторного використання полімерних відходів, до створення замкнутого обігу сировини, що, природно, повинно привести і до скорочення суспільних витрат на захист навколишнього середовища. Використання вторинного матеріалу, одержуваного з відходів, у першу чергу підкорюється економічному законові попиту та пропозиції, а екологічна користь грає, хоча і важливу, але скоріше другорядну роль.

## **РОЗДІЛ 5. ОХОРОНА ПРАЦІ**

### **Вступ**

Термін «Охорона праці» вказує на систему правових, соціально-економічних, організаційно-технічних, санітарно-гігієнічних і лікувально-

профілактичних заходів і засобів, спрямованих на збереження життя, здоров'я та працездатності людини у процесі трудової діяльності. (Закон України «Про охорону праці» № 2694-ХІІ від 14.10.1992), сукупності чинників виробничого середовища і трудового процесу, які впливають на здоров'я і працездатність людини під час виконання нею трудових обов'язків, визначають як умови праці.

### **5.1. Аналіз умов праці**

Умови праці – це сукупність чинників виробничого середовища та трудового процесу, які впливають на здоров'я та працездатність людини в процесі її професійної діяльності.

На підприємстві повинно бути створено виробниче середовище, яке необхідно для якісної та здорової праці. До виробничого середовища слід віднести фізичні та людські фактори. Фізичні фактори – фізичні параметри умов праці: температурний режим у виробничому приміщенні, вологість, шум, вібрація, забруднення, запиленість, різні види випромінювань та ін. Фізичні фактори повинні контролюватися та підтримуватися на рівні, який є необхідним для якісної праці та збереження здоров'я працівників.

Робоче місце — зона трудової діяльності працівника, або групи працівників, оснащена усім необхідним для успішного здійснення роботи. Водночас – первинна ланка виробничої структури підприємства, яка може функціонувати відносно самостійно.

Організація робочого місця — система заходів щодо його планування, оснащення засобами і предметами праці, розміщення в певному порядку, обслуговування й атестації.

Планування робочого місця передбачає раціональне розміщення у просторі матеріальних елементів виробництва, зокрема устаткування, технологічного та організаційного оснащення, а також робітника. Робоче місце має робочу, основну і допоміжну зони. В основній зоні, яка обмежена

досяжністю рук людини в горизонтальній і вертикальній площинах, розміщуються засоби праці, що постійно використовуються в роботі. У допоміжній зоні розміщуються предмети, котрі застосовуються рідко.

Велике значення має раціональне технологічне й організаційне оснащення робочих місць, що передбачає забезпечення їх основним технологічним устаткуванням, технологічним і організаційним оснащенням (інструментом, пристроями, допоміжними матеріалами, запасними частинами та устаткуванням для їх зберігання і розміщення, а також засобами сигналізації, освітлювальною апаратурою, робочими меблями, тарою тощо).

Лабораторія, в якій проводяться всі роботи, знаходиться на другому поверсі Кафедри хімії і хімічної технології.

Розміри хімічної лабораторії:  $L = 8$  м – довжина приміщення;  $B = 5$  м – ширина приміщення, висота  $h = 3,2$  м.  $S = 40$  м<sup>2</sup> – площа приміщення, загальна площа столів, шаф, приладів  $S_{\text{п}} = 15$  м<sup>2</sup>, а корисна площа  $S = S' - S_{\text{п}} = 25$  м<sup>2</sup>.

Об'єм приміщення становить  $V = Sh = 128$  м<sup>3</sup>.

В даній лабораторії знаходиться 5 робочих місць, а отже на кожного працівника: площа – 5 м<sup>2</sup>; висота – 3,2 м.

Об'єм виробничого приміщення на одного працівника має становити не менше як 15 м<sup>3</sup>, а площа — 4,6 м<sup>2</sup>. Отже, розраховані показники повністю задовольняють нормативну документацію.

#### *Мікроклімат виробничого приміщення*

Мікроклімат (метеорологічні умови) виробничого середовища суттєво впливає на стан організму працівника, його працездатність протягом робочого дня, зміни.

В процесі трудової діяльності людина перебуває у тепловій взаємодії з виробничим середовищем.

За оптимальних мікрокліматичних умов в організмі працівника, завдяки терморегуляції, підтримується постійна температура тіла (36,6 °С).

Кількість тепла, що утворюється в організмі, залежить від фізичного навантаження працівника, а рівень тепловіддачі — від мікрокліматичних умов виробничого середовища. Віддача тепла здійснюється за допомогою випромінювання та випаровування вологи з поверхні шкіри. Чим нижча температура повітря і більша швидкість його руху, тим більше тепла віддається організмом. При високій температурі повітря значна частина тепла втрачається випаровуванням. Разом з потом організм втрачає воду, вітаміни, мінеральні солі. Таким чином, внаслідок зневоднювання, порушується обмін речовин. Тому працівники «гарячих» цехів повинні забезпечуватись газованою підсоленою водою.

Вологість повітря істотно впливає на самопочуття та працездатність. Через високу вологість зменшується віддача тепла за допомогою випаровування. Зниження вологості покращує процес тепловіддачі. Однак, і надто низька вологість викликає висихання слизових оболонок дихальних шляхів. Для забезпечення допустимих параметрів мікроклімату на виробництві впроваджується механізація важких робіт, обов'язкова наявність припливно-витяжної вентиляції з механічним спонуканням, а також додатково, кондиціонування повітря. У відповідності до ДСН 3.3.6.042-99 «Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень», фізіологічно оптимальна відносна вологість становить 40–60%, допустиме значення не більше 75%.

Від швидкості руху повітря у виробничому приміщенні залежить тепловіддача з поверхні шкіри. У жарких виробничих приміщеннях при температурі повітря +35 °С рух повітря сприяє збільшенню віддачі тепла організмом. Підвищення швидкості повітря при низьких температурах викликає його переохолодження. Різкі коливання температури в приміщенні, яке продувається холодним повітрям (протягом), значно порушують терморегуляцію організму і можуть викликати простудні захворювання. Можливості організму пристосовуватись до метеорологічних умов значні, однак не безмежні.

Верхньою межею терморегуляції людини, що знаходиться у стані спокою, прийнято вважати 30–31 °С при відносній вологості 85% або 40 °С при відносній вологості 30%. При виконанні важкої фізичної праці ця межа значно нижча, рівновага (комфортні умови) зберігається при температурі повітря 12–14 °С.

Завдання роботодавця, для збереження здоров'я працюючих, створити на робочому місці оптимальні, або допустимі мікрокліматичні умови.

Оптимальні мікрокліматичні умови — комплекс мікрокліматичних чинників, які в умовах тривалої та систематичної дії на людину створюють комфортні теплові відчуття та збереження нормального теплового стану організму без напруження механізмів терморегуляції.

Допустимі мікрокліматичні умови — комплекс мікрокліматичних чинників, які в умовах тривалої та систематичної дії на людину можуть викликати дискомфортні відчуття та зміни теплового стану організму, однак вони швидко минають і нормалізуються за рахунок напруження механізмів терморегуляції в межах фізіологічних пристосувальних можливостей.

Мікрокліматичні умови виробничого середовища залежать від таких факторів: особливостей технологічного процесу, видів обладнання, клімату, сезону або періоду року, числа працівників, опалення та вентиляції, розмірів і стану виробничого приміщення (теплоізоляція та ін.) та інших..Параметри мікроклімату:

- 1) температура повітря  $T$ , °С;
- 2) відносна вологість  $Y$ , %;
- 3) швидкість руху повітря  $V$ , м/с.

Нормування параметрів мікроклімату здійснюється згідно ДСТ 12.1.005 88, ГОСТ 12.1.005-88 та ДСН 3.3.6.042-99.

Параметри мікроклімату нормуються залежно від наступних факторів:

- 1) періоду року;
- 2) категорії важкості робіт по фізичному навантаженню;
- 3) виду робочого місця.

Згідно норм виконувана мною робота належить до категорії Іб, оскільки більшість часу необхідно проводити в сидячому положенні, іноді в стоячому або ходити, при одержанні незначних фізичних навантажень. В табл. 5.1 наведені оптимальні, допустимі та існуючі умови праці

Таблиця 5.1

Оптимальні і припустимі норми температури, відносної вологості повітря і швидкості руху повітря в робочій зоні виробничих приміщень для категорії робіт Іб

Період року	Температура повітря, °С		Відносна вологість повітря, %		Швидкість руху повітря, м/с	
	Оптимальна	Допустима	Оптимальна	Допустима	Оптимальна	Допустима
Холодний	21-23	20-24	60-40	Не більше 75	0,1	не більше 0,1
Теплий	22-24	21-28	60-40	60 - при 27 °С	0,1	0,3-0,1
Існуючі умови на робочому місці	21-22		49		0,1	

#### *Шкідливі речовини в повітрі робочої зони*

За ступенем впливу на організм людини шкідливі речовини поділяються на чотири класи небезпеки:

- 1) надзвичайно небезпечні;
- 2) особливо небезпечні;
- 3) помірно небезпечні;
- 4) малонебезпечні.

Під час виконання роботи використовувалися наступні шкідливі речовини: бензин А-95.



Бензини – солом'яного кольору рідини, з густиною 950 кг/м<sup>3</sup>. Гранично допустима концентрація парів моторної оливи в повітрі робочої зони – 300 мг/м<sup>3</sup>. Клас небезпеки бензинів - III – помірно небезпечні. Для бензинів характерний токсичний вплив на організм людини.[53]

### *Освітлення*

Освітленням називають використання світлової енергії сонця і штучних джерел світла для забезпечення зорового сприйняття довкілля. Освітлення дає сприятливий психофізіологічний ефект, впливає на працездатність людини і на безпеку праці. Раціональне освітлення в цехах промислових підприємств є показником естетики виробництва й високого рівня культури праці. Освітлення є важливим стимулятором організму людини, і тому недостатній рівень його підвищує втому зорового аналізатора у процесі виконання роботи, чим сприяє травматизму.

В умовах виробництва застосовують природне, штучне і комбіноване.

Природне освітлення зумовлюють прямі сонячні промені й дифузне світло небосхилу. Природне освітлення поділяється на: бокове (одно – або двостороннє), що здійснюється через світлові отвори (вікна) в зовнішніх стінах; верхнє – через ліхтарі та отвори в дахах і перекриттях; комбіноване – поєднання верхнього та бокового освітлення.

Штучне освітлення може бути загальним та комбінованим. Загальним називають освітлення, при якому світильники розміщуються у верхній зоні приміщення (не нижче 2,5 м над підлогою) рівномірно (загальне рівномірне освітлення) або з урахуванням розташування робочих місць (загальне локалізоване освітлення).

Комбіноване освітлення складається із загального та місцевого. Його доцільно застосовувати при роботах з високої точності, а також, якщо необхідно створити певний або змінний в процесі роботи напрямок світла. Для місцевого освітлення робочих місць слід використовувати світильники з непросвічуючими відбивачами. Світильники повинні розташовуватися так,

щоб їх елементи, які світяться, не влучали в поле зору працюючих на освітленому робочому місці і на інших робочих місцях. Застосування лише місцевого освітлення не допускається з огляду на небезпеку виробничого травматизму та професійних захворювань.

Норми освітлення залежать від параметрів, які передбачено роботою. Відстань від очей до предмета праці повинна бути визначена в кожному окремому випадку. Що менше відношення діаметра деталі до відстані від очей, то інтенсивнішим повинно бути освітлення. При цьому необхідно урахувати й здатність поверхні відбивати світло. Спектр джерел світла повинен максимально наближатися до спектра сонячного випромінювання. Важливо також захистити очі робітники від сліпучого світла. Усі системи освітлення повинні забезпечувати правильне сприйняття відтінків світла, аби в робочих приміщеннях було рівномірне освітлення. Тому слід подбати про загальне та місцеве. Освітлювальні пристрої мають забезпечувати гігієнічні вимоги: освітлення, якого було б достатньо для виконання певної роботи без напруження зору; рівномірність освітлення, без тіней, у межах робочої поверхні, рівень освітлення проходів; захист очей від блиску; виконання вимог безпеки (шляхом обладнання в окремих випадках аварійне освітлення).

Хімічна лабораторія Національного авіаційного університету в якій проводилися роботи має комбіноване освітлення, що складає близько 320 лк. Освітлення забезпечується вікнами в кількості 2 шт. та 10 світильниками (40 шт. люміноцентних ламп типу T8 TL-DStandardColours 18W/54-765 G13 Philips), що знаходяться на стелі. Також присутнє додаткове освітлення у витяжних шафах (2 лампи типу T8 TL-DStandardColours 18W/54-765 G13 Philips)

Освітлення застосовується для створення оптимальних рівнів освітленості на робочих поверхнях завдяки одночасному використанню системи загального і місцевого освітлення.

*Шум*

Виробничий шум - це сукупність несприятливих звуків, що передаються на людину і викликають неприємні суб'єктивні відчуття, знижують працездатність та, в окремих випадках, порушення стану здоров'я.

Основним джерелом виробничого шуму в лабораторії є витяжна шафа та компресор. Рівень звукового тиску в джерелі становить 80 та 100 дБА відповідно.

Допустимі рівні звукового тиску на робочих місцях в лабораторії згідно ДСН.3.3.6.037-99 (для наукової діяльності) - 50 дБа.

Зниження шуму досягається використанням таких заходів:

- зниження шуму в джерелі створення (малощумні механічні передачі, розроблення способів зниження шуму у вентиляторах);
- раціональне планування роботи працівників лабораторії;
- раціоналізація режимів праці та відпочинку;
- застосування індивідуальних засобів захисту (навушники, заглушки).

Допустимі рівні звукового тиску і рівню звуку на робочих місцях в лабораторії відповідає ДСН.3.3.6.037-99.[69]

#### *Небезпека ураження електричним струмом*

Електричне обладнання, що встановлене на виробничих підприємствах, є потенційно небезпечним для працюючих, оскільки органи відчуття людини не можуть на віддалі виявити електричну напругу.

Причинами, які викликають ураження людей електричним струмом, можуть бути такі: випадковий дотик або небезпечне наближення до струмопровідних частин, які перебувають під напругою; ураження полум'ям електричної дуги, яка виникає іноді при розриві ланцюга струму, коротких замикань та ін.; дотик до конструктивних не струмопровідних металевих частин електроустаткування, які зазвичай не знаходяться під напругою; але виявилися під напругою внаслідок пошкодження ізоляції струмопровідних частин.[69]

Електрична мережа в хімічній лабораторії НАУ має наступні характеристики: кількість фаз – 1, вид струму – змінний, напруга – 380/220 Вт, частота струму – 50 Гц. Електроприймачі відносяться до 3 категорії за класифікацією ПУБ.

При виконанні дослідної частини дипломної роботи електромережі та електроприлади знаходилися у справному стані.

#### *Пожежна безпека*

Пожежна безпека — стан об'єкта, при якому з регламентованою ймовірністю відкидається можливість виникнення та розвиток пожежі, і впливу на людей її небезпечних факторів, а також забезпечується захист матеріальних цінностей.

Всі лабораторії повинні відповідати вимогам пожежної безпеки по (ДСТУ 3789-98) та мати засоби пожежогасіння по (ДСТУ 4041-2001).

У приміщенні в якому я проводив експерименти (хімічній лабораторії), зберігалася велика кількість горючих вибухонебезпечних речовин (ізооктан, олива), тому вона відноситься до категорії В – пожежонебезпечних виробництв.

У моєму виробничому приміщенні знаходився:

- вогнегасник ОУ-5 (ДСТУ 3675-98) – 1 шт.;

Така кількість вогнегасників відповідає вимогам ISO3941-87.

На рис. 5.1. наведений план евакуації з лабораторії у випадку пожежі.

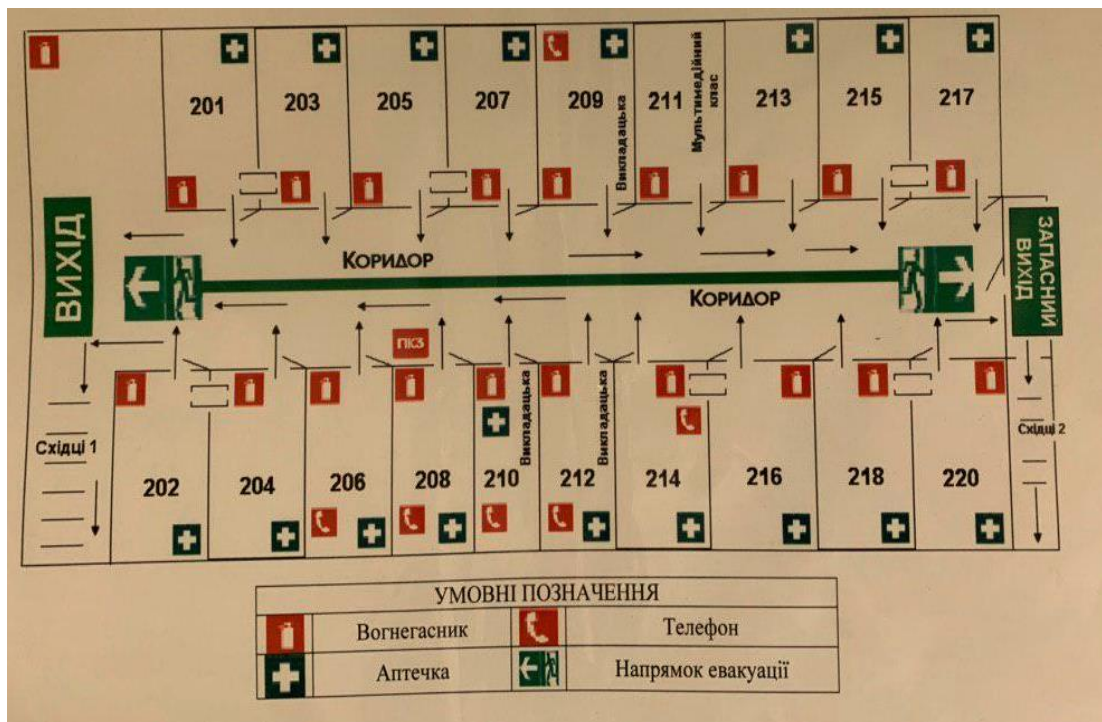


Рис. 5.1. План евакуації у випадку пожежі

У робочому приміщенні виконуються усі вимоги по пожежонебезпеці відповідно до вимог НАПБ.А.01.001 95 “Правила пожежної безпеки в Україні”. [71]

### 5.3 Розрахункова частина

*Перевірочний розрахунок штучного освітлення виробничого приміщення.*

Природне і штучне освітлення в приміщеннях регулюється нормами СНиП II-4-79 в залежності від характеристики зорової роботи, найменшого розміру об’єкта розрізнення, розряду зорової роботи (I–VIII), системи освітлення, характеристики фону, контрасту об’єкта розрізнення з фоном.

В промислових підприємствах штучне освітлення здійснюють штучними джерелами світла. Упровадження нових технологічних процесів, які потребують напруження зору, подальший розвиток компактності забудови, масове застосування блоків промислових споруд неминує пов’язане з посиленням ролі штучного освітлення, що у ряді випадків залишається єдиним (безвіконні промислові будинки і споруди) або

доповнює недостатнє природне освітлення у віддалених від світлопрорізів зонах приміщення (у безліхтарних і багатопверхових будинках). На цей час розроблені освітлювальні установки (ОУ), які за яскравістю, характером, спектром випромінюваного світла наближаються до природного спектра, що дає змогу доповнювати штучним «денним» світлом недостатність природного світла. Однак використання штучного освітлення пов'язане з витратами енергії, труднощами його монтажу, високою вартістю і потребує постійного нагляду за експлуатацією ОУ.

За функціональним призначенням штучне освітлення поділяється на робоче, аварійне, евакуаційне, охоронне і чергове.

За способом розташування джерел світла – на загальне, місцеве і комбіноване.

До джерел штучного освітлення належать лампи розжарювання газорозрядні лампи.

Штучне освітлення має створювати достатню освітленість на робочих місцях. Норми передбачають найменшу необхідну освітленість робочих поверхонь виробничих приміщень  $E_{min}$ , лк, виходячи з умов зорової роботи. Норми носять загальний, міжгалузевий характер.

На їх основі з урахуванням зорової роботи розробляються галузеві норми для різних видів промисловості (електронної, текстильної, машинобудівної та ін.). Норми ділять зорові роботи на розряди та підрозряди з урахуванням найменшого розміру об'єкта розрізнення, значень контрасту об'єкта розрізнення з фоном та характеристик фону [70].

Для робіт розрядів I–V норми освітленості встановлюються залежновід системи загального чи комбінованого освітлення. Для інших розрядів (Vв–VIIIв – робота, яка не потребує надзвичайної точності) нормується освітленість тільки системи загального освітлення. Місцеве освітлення при таких роботах є недоцільним або неможливим (робота зі світними матеріалами, виробами в гарячих цехах, періодичнечи постійне спостереження за ходом виробничого процесу, робота наскладах). Норми й

якісні характеристики штучного освітлення стосуються установок із газорозрядними джерелами світла. У випадках застосування ламп розжарювання встановлюються знижені значення освітленості. Слід зазначити, що в ряді випадків СНиП передбачає як підвищення, так і зниження норм освітленості залежно від характеру роботи. Освітленість підвищується не більш ніж на один ступінь при безупинній зоровій роботі, підвищеній небезпеці травматизму, високих вимогах до продукції, що виготовляється, за відсутності абонедостатності природного освітлення. Знижується освітленість прикороткочасному перебуванні людей у приміщеннях і наявності устаткування, яке не потребує постійного нагляду.

Поряд із нормуванням якісного показника  $E_{min}$  нормуються й якісні показники штучного освітлення:

- показник засліпленості  $P$  (від 20 до 60%);
- коефіцієнт пульсації освітленості  $K_p$  (від 10 до 20%);
- показник дискомфорту  $M$  (тільки для громадських будівель) (від 25 до 90%).

Розрахунок штучного освітлення в приміщеннях можна проводити такими чотирма методами: крапковим, методом питомої потужності (за таблицями питомої потужності), графічним і методом коефіцієнта використання світлового потоку.

#### *Розв'язок*

Для освітлення хімічної лабораторії:  $L = 5$  м – довжина приміщення;  $B = 6$  м – ширина приміщення, висота  $h = 3$  м.  $S = 30$  м<sup>2</sup> – площа приміщення використовуються 8 світильників растрових накладних з чотирьома люмінесцентними лампами типу ЛБ-40. Коефіцієнти відбиття світлового потоку від стелі, стін і підлоги відповідно рівні  $\rho_c = 70\%$ ,  $\rho_{ст} = 50\%$ ,  $\rho = 10\%$ . Затінення робочих місць немає. Висота звісу світильника  $h_c = 0$ , висота робочої поверхні над рівнем підлоги  $h_p = 0,8$  м.

Знайдемо нормативну величину освітленості для лабораторій хімії і препаратських  $E_n = 400$  лк.

При перевірці відповідності освітленості в приміщенні нормативному рівню, коли відома кількість світильників, ламп, їх тип і потужність, фактичну освітленість в приміщенні визначаємо за формулою:

$$E_{\Phi} = \frac{N \cdot F \cdot n \cdot \eta}{S \cdot z \cdot k_3}, \text{ лк}$$

де  $N = 8$  – число світильників, шт;

$F = 3120$  лм – світловий потік лампи (для люмінесцентних ламп ЛБ);

$n = 4$  – число ламп в світильнику;

$S$  – площа освітлюваного приміщення;

$z = 1,1$  – коефіцієнт нерівномірності освітлення для люмінесцентних ламп (відношення  $E_{\text{ср}} / E_{\text{мін}}$ );

$k_3$  – коефіцієнт запасу, що враховує зниження освітленості через забруднення і старіння лампи, значення  $k_3 = 1,8$ .

$\eta$  – коефіцієнт використання освітлювальної установки.

Для визначення  $\eta$  необхідно знати тип світильника, індекс приміщення і коефіцієнта відбиття світлового потоку від стелі стін і підлоги. Так як тип світильника і коефіцієнти відображення світлового потоку відомі, то для знаходження  $\eta$  необхідно визначити значення індексу приміщення  $i$ .

Індекс приміщення  $i$  визначається рівнянням:

$$i = \frac{A \cdot B}{h_{\text{п}} \cdot (A + B)}$$

де  $A$  і  $B$  – відповідно довжина і ширина приміщення в м,

$h_{\text{п}}$  – висота від робочої поверхні до світильника, визначається висотою приміщення ( $H$ , м) і висотою умовної робочої поверхні ( $h_p = 0,8$  м) по формулі:

$$h_{\text{п}} = H - h_c - h_p = 3 - 0 - 0,8 = 2,2 \text{ м}$$

$$i = 8 \cdot 5 / 2,2(8 + 5) = 1,3$$



Визначаємо коефіцієнт використання освітлювальної установки, який виявляється рівним 65%. Підставляємо всі знайдені величини в формулу для  $E_{\phi}$ :

$$E_{\phi} = 8 \cdot 3120 \cdot 4 \cdot 0,65 / 40 \cdot 1,1 \cdot 1,8 = 677 \text{ лк}$$

Отже,  $E_{\phi} > E_{н}$ . [71]

Оскільки площа хімічної лабораторії  $40 \text{ м}^2$

В умовах лабораторії особливо важливим є правильний вибір засобів пожежогасіння, категорія приміщення Б,

#### 1. Визначаємо вид вогнегасників

Враховуючи наявність великої кількості легкозаймистих речовин та невеликий розмір приміщення. Тому розмір осередку можливої пожежі є незначним, приймаємо рішення про оснащення приміщення переносними вогнегасниками

#### 2. Визначаємо рекомендовані типи вогнегасників

Для цього використовуємо табл. 2 розділ 1 «Приміщення категорій Б з наявністю горючих газів і рідин» вона містить рекомендації щодо оснащення приміщень

Згідно таблиці D 5 рекомендуються для використання порошкові вогнегасники ВП-5, ВП-6, ВП-9, ВП-12

#### 3. Визначення кількості вогнегасників

Згідно табл. 2. Розділ 1 «Приміщення категорії Б» для площі  $40 \text{ м}^2$  знаходимо кількість вогнегасників

#### 4. Визначення ефективності вогнегасників

Користуючись таблицею Д4 визначаємо сумарний коефіцієнт ефективності за їх здатністю. Результат заносимо у табл. 6

Види вогнегасників	ВП-5, ВП-6	ВП-9	ВП-12
Їх кількість для пл. 40 м <sup>2</sup>	8	6	4
Коеф. ефективності	5	8	13
Сумарний коеф. ефективності	4*5=20	3*8=24	2*13=26

#### 5. Остаточню прийнятий тип вогнегасників

Враховуючи зручність експлуатації та облаштування місць розташування вогнегасників приймаємо рішення щодо облаштування приміщення 2 вогнегасниками ВП-12

#### 6. План розташування вогнегасників

Розташовуємо вогнегасники біля стін приміщення. У нашому випадку відстань менше 70 м від вогнегасника до будь-якого осередку пожежі

#### **Висновок**

Для оснащення хімічної лабораторії яка за пожежної безпеки належить до категорії Б, до установки вибрано два порошкових вогнегасники ВП-12

## **ВИСНОВКИ**

У роботі наведено теоретичне узагальнення і нове вирішення науково-технічної задачі, що полягає у створенні надлегких полімерних систем природного походження та регулюванні їх властивостей для запобігання випаровування як індивідуальних гідрофобних рідин так і в суміші, забезпечення безпеки їх зберігання та захисту навколишнього середовища.

1. Створенно стабільні полімерні системи природного походження, що запобігають випаровуванню гідрофобних індивідуальних рідин і їх технічних сумішей в широкому діапазоні температур (0–40 °С) впродовж 30 діб.

2. Досліджено стійкість полімерних систем зумовлену взаємодію їх складових компонентів структурованих емульсійними системами з наступним зв'язуванням їх полімерними матрицями полівінілового спирту, камеді, хітину в суцільне надлегке покриття твердоподібного типу.

3. Визначено, що найважливішими властивостями полікарбонатів є: висока термостійкість і ударостійкість матеріалу, навіть при надмірно великому навантаженні та інтенсивній експлуатації виробів; висока прозорість поверхні у поєднанні з стійкістю до пошкоджень і подряпин.у порівнянні із іншими полімерними сполуками.

1. Смирнова О.В., Ерофеева С.Б., Поликарбонаты. М., «Химия», 1975.
2. Бартенев В.М., Френкель С.Я. «Физика полимеров» Л.: Химия, 1990.
3. Тугов И.И., Костыркина Г.И. «Химия и физика полимеров» М.: Химия 1989.
4. Шур А.М. «Высокомолекулярные соединения» М.: Высшая школа 1981.
5. Морган П.У. Поликонденсационные процессы синтеза полимеров, пер. с англ., Л., 1970.
6. Поликарбонаты. Каталог. // НПО «Пластмассы»— Черкассы: 1986
7. Энциклопедия полимеров. Том 2. – под ред. Кабанов В.А. М: «Советская академия», 1974.
8. Полимерные материалы: передовые полимерные технологии и материалы. // К. Хорн, д-р, Ф. Шнидерс, Д. Попхузен, Bayer Material ScienceAG. Вып. №9, 2015.
9. Практическое руководство по синтезу и исследованию свойств полимеров. – Д. Браун, Г. Шердрон и др. / под. ред. В.П. Зубова. – М.: «Химия», 1976.
10. Прогноз фізико-химических свойств углеводородных систем на основе оптических характеристик растворов //Доломатов М.Ю., Карташева В.В. Технология полимерных и композиционных материалов. – 2002. – №1. – С.11– 14.
125. Сокращение потерь нефти и нефтепродуктов от испарения. – Ч.2. Понтоны и плавающие крыши // Абузова Ф.Ф., Молчанова Р.А. Нефтяник . – 1982. – №5. – С.19-20.
11. Сокращение потерь нефти и нефтепродуктов от испарения. – Ч.2. Понтоны и плавающие крыши // Абузова Ф.Ф., Молчанова Р.А. Нефтяник . – 1982. – №5. – С.19-20.
12. Эксплуатация понтонов из пенополиуретанов в резервуарах со стационарными крышами // Карубов А.И. Транспорт и хранение

нефтепродуктов и углеводородного сырья. – М.: ЦНИИТЭнефтехим.– 1988. – Вып.3. – 40 с.

13. А.с. 1671159 СССР, МКИ В 65 D 90/28. Способ хранения легкоиспаряющихся нефтепродуктов в резервуаре с понтоном и резервуар с понтоном для хранения легкоиспаряющихся нефтепродуктов. Корсаков Н.И., Абузова Ф.Ф. и др. №4762358/13, Заявл. 13.10.89; Оpubл. 15.08.91, Бюл. № 30

14. Эффективность применения понтона в резервуаре // Бронштейн И.С., Мусалимов Х.М., Фатхиев Н.М. Нефтяное хозяйство. – 1977. – №3. – С.47-48.

15. Фатхиева Н.М. Применение плавающих покрытий для сокращения потерь нефти и нефтепродуктов /Фатхиева Н.М. – М.: ВНИИОЭНГ. – 1979. – 60 с.

16. Spas`ka O.A., Ivanov S.V., Novoselov E.F. Determination of structure of air filled high-flexible fluorine tenside coating by IR-spectroscopy. //Матеріали міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми та перспективи розвитку транспорту – 2009»

17. Результаты испытаний эластичного газосборника емкостью 1000 м<sup>3</sup> //Качалин В.М. Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. – 1974.– №5. – С.15-17.

18. Шварц А, Перри Дж. Поверхностно-активные вещества их химия и технические применения. Перевод с англ.И.А.Левина и др. Под ред.А.Б.Таубмана. – М.: Иностран. лит., 1953. – 544с.

19. Spas`ka O.A. Air filled high-flexible AFFF containing foams for hydrocarbons aerodissipation suppression Mat. VI міжнар. наук.-метод. конфер. „Безпека життя і діяльності людини – освіта, наука, практика” БЖДЛ-2007. К.: НАУ, 2007. – С. 295-296.

20. US Patent № 5265651 Int. Cl. B65D 88|46 /Т К. Perkins, S.Thach/ Foem reduction of vapor emissions from storage tanks/ Publ. 30.11.1993.

21. Патент № 2115608. Дегтярев И.Н., Перунов В.П. Способ предотвращения испарения нефти и нефтепродуктов из резервуаров и гелеобразующая композиция для его осуществления, 2004.
22. US Patent №6849581 Gelled hydrocarbon compositions and methods for use thereof Thompson, Joseph E. (Houston, TX, US), Boles, Joel L. (Spring, TX, US) Publ.02.01.2005
23. Использование пленкообразующих составов для снижения испарения ЛВЖ и ГЖ при авариях и пожарах // Бяков А.В., Шварц А, Перри Дж. Мат. XV науч.-практ. конф. «Проблемы горения тушения пожаров на рубеже веков», Ч.1.– М.: ФГУ ВНИИПО МВД России. – 1999.
24. Пат. України № 42732. Спосіб запобігання випаровуванню вуглеводневих рідин при їх та палив при їх зберіганні / Спаська О.А., Іванов С.В., Поп Г.С., Бодачівська Л.Ю., Білокопитов Ю.В. В65D 90/22. № у 2008 08989. Заявл. 09.07.2008. Надрук. 27.07.2009. Бюл. № 14.
25. Дослідження захисної дії аерованого фтортензидовмісного плівкоутворюючого покриття від аеродисипації вуглеводневих рідин // Спаська О.А. Нафта і нафтохімія. – 2009. – № 5. – С.62 – 64.
26. Аверко-Антонович И.Ю. Методы исследования свойств полимеров // Авер-ко-Антонович И.Ю., Бикмуллин Р.Т. – Казань: КГТУ, 2002. – 604 с.
27. Визначення структури плівкоутворюючого покриття для запобігання випаровування рідких вуглеводнів методом ІЧ-спектроскопії. // Спаська О.А., Іванов С.В. Вопросы химии и хим. технологии. – 2009. – №. – С.
28. Аскадский А.А. Компьютерное материаловедение полимеров т.1. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. – М.: Научный мир, 1999. – 273с.
29. Браун Д. Практическое руководство по синтезу и исследованию свойств полимеров /Браун Д., Шердон Г., Кенин В. – М.: Химия, 1996. – 128 с.

30. Бартенев Г.М. Физика полимеров / Бартенев Г.М., Френкель С.Я. – Л.: Химия, 1996. – 433 с.
31. Аскадский А.А. Компьютерное материаловедение полимеров /Аскадский А.А., Кондращенко В.И. – М.: Научный мир, 1999. –273 с.
32. Розенберг М.Э. Полимеры на основе винилацетата /Розенберг М.Э – Л.: Химия, 1983. – 88 с.
33. Бартенев В.М. Физика полимеров. под ред. Ельяшевича А.М. / Бартенев В.М., Френкель С.Я. Л.:Химия, 1990. – 433 с.
34. 232. Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров /Годовский Ю.К. – М.: Химия, 1996. – 101 с.
35. Пат. України №29641. Спосіб запобігання випаровуванню летких вуглеводневих рідин при їх тривалому зберіганні / Іванов С.В, Спаська О.А., Білокопитов Ю.В. МПК В65D 90/22. № и 2007 08495. Заявл. 24.07.2007. Надрук. 25.01.2008. Бюл. № 2.
36. Вигдергауз М.С. Качественный газохроматографический анализ /Вигдергауз М.С. – М.: Наука, 1978. – 244 с.
37. Вигдергауз М.С. Расчеты в газовой хроматографии /Вигдергауз М.С. – М.: Наука, 1978. – 248 с.
38. 1. Вернадский В. И. Философские мысли натуралиста / В. И. Вернадский. – М. : Наука, 1988. – 168 с.
39. Джигирей В. С. Екологія та охорона навколишнього природного середовища / В. С. Джигирей. – К. : Знання, 2004. – 310 с.
40. Боровиков В. Тушение в резервуарах: о проблемах противопо-жарной защиты резервуаров для хранения нефти и нефтепродуктов. / В. Боровиков // Техника и технологии. – 2004. – Вып. 9. – № 3. – С. 42.

41. СНИП 2.11.03-93 Склады нефти и нефтепродуктов. Противопожарные нормы.
42. Новоселов Є. Ф. Екологічна хімія / Є. Ф. Новоселов, С. В. Іванов, О. А. Спаська. – К. : НАУ, 2010. – 200 с.
43. Гидрохимические показатели состояния окружающей среды: справочные материалы / Под ред. Т. В. Гусевой. – М. : ФОРУМ: ИНФРА-М, 2007. – 192 с.
44. Козачок О. В. Обоснование методики расчета полимерных плавающих покрытий вертикальных стальных резервуаров с учетом коэффициентов нефтепоглощения и нефтенабухания: Автореферат дис. канд. техн. наук. Санкт-Петербург, 2010. – 20 с.
45. Пат. № 222620 РФ, Теплоизолирующая композиция на основе жесткого пенополиуритана / Ю. М. Гавриков, И. В. Масик, Н. В. Сироткин, С. В. Яценко. № 2001124895/04, заявл. 31.08.2001; опубл. 27.03.2004, Бюл. № 2.
46. Деклар. Пат. № 2115608 РФ. Способ предотвращения испарения нефти и нефтепродуктов из резервуаров и гелеобразующая композиция для его осуществления / И. Н. Дегтярев, В. П. Перунов, 2004.
47. Pat. № 5434192 US, Int. Cl B01J 13/00, B01J19/16. High-stability foams for long-term suppression of hydrocarbon vapors / Sophany Thach, Kenneth C. Miller, Karen S.Schulz, Publ.18.07.1995.
48. Холмберг К. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг, Б. Йенссон, Б. Кронберг, Б. Линдман // Пер. с англ. Г. Ямпольской, под ред. Б. Сумма. – М. : Бином, 2007. – 530 с.
49. Карпинос Д. М. Композиционные материалы. Справочник /Д.М. Карпинос. – К. : Наукова думка. – 1985. – 588 с.
50. Бартнев В. М. Физика полимеров / В. М. Бартнев, С. Я. Френкель. Ленинград: Химия, 1990. –210 с.



51. Аверко-Антонович И. Ю. Методы исследования свойств полимеров / И. Ю. Аверко-Антонович, Р. Т. Бикмуллин. – Казань : КГТУ, 2002. – 604 с.

52. Larking D. M. Effective degradation polivinyl alcohol by combined chemical and microbial processes / D. M. Larking, N. Mitik-Dineva, E. P. Ivanova, G. T. Lonergan, R. J. Crowford / Біотехнологія. – 2012. – Т. 5. – № 5. – С. 54–64.

53. Резанова Н. М. Реологічні властивості розплаву пластифікованого полівінілового спирту / Н. М. Резанова, М. В. Цебренко, І. А. Мельник, А. В. Коршун // Вісник КНУТД. – 2012. – № 6. – С. 103–107.

54. Бартенов В. М. Физика полимеров / В. М. Бартенов, С. Я. Френкель. Ленинград: Химия, 1990. – 210 с.

55. Аверко-Антонович И. Ю. Методы исследования свойств полимеров / И. Ю. Аверко-Антонович, Р. Т. Бикмуллин. – Казань : КГТУ, 2002. – 604 с.

56. Larking D. M. Effective degradation polivinyl alcohol by combined chemical and microbial processes / D. M. Larking, N. Mitik-Dineva, E. P. Ivanova, G.T. Lonergan, R. J. Crowford / Біотехнологія. – 2012. – Т. 5. – № 5. – С. 54–64.

57. Резанова Н. М. Реологічні властивості розплаву пластифікованого полівінілового спирту / Н. М. Резанова, М. В. Цебренко, І. А. Мельник, А. В. Коршун // Вісник КНУТД. – 2012. – № 6. – С. 103–107.

58. Шибанов В. В. Взаємодія полівінілового спирту з аліфатичними амінами / В. В. Шибанов // Поліграфія і видавнича справа. – 2014. – № 4(68). – С. 3–6.

59. Жуков Г. І. Полімер-темплатний синтез мезопористого глинозему / Г.І. Жуков, Р. Лебода, Я. Скубішевська-Земба, В. В. Брей // Катализ и нефтехимия. – 2005. – № 13. – С. 67–70.

60. Поп Г. С. Поверхнево-активні речовини та композиційні системи на основі рослинних олій і фосфатидів / Г. С. Поп, Л. Ю. Бодачівська, Р. Л. Вечерік // Хім. пром-сть України. – 2008. – № 3(86). – С. 33–37.

61. Грицкова И. А. Синтез полимерных микросфер, содержащих не органические наночастицы / И. А. Грицкова, А. Ю. Гервальд, Ю. М. Ширякина, Н. С. Серхачева // Вестник МИТХТ. – 2011. – Т. 6. – № 5. – С. 9–20.

62. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / К. Наканиси, перев. с англ. Куплетской Н. Б., Эпштейн Л. М., под ред. Мальцева А. А. – М. : Мир, 1965. – 390 с.

63. Браун Д. Спектроскопия органических веществ / Д. Браун, А. Флойд, М. Сейнзбери, перев. Кирюшкина А. А. – М. : Мир, 1992. – 300 с.

64. Спаська О. А. Дослідження захисної дії аерованого фтортензидовмісного плівкоутворюючого покриття від аеродисипації вуглеводневих рідин // О. А. Спаська / Нафта і нафтохімія. – 2009, № 5. – С. 62–64.

65. Спаська О. А. Мінімізація втрат легких вуглеводневих рідин від аеродисипації стабілізованими плівкоутворюючими ПАР / О. А. Спаська, С.В.Іванов // Вопросы химии и хим. технологии. – 2011, № 1. – С. 48–52.

66. Поп Г. С. Полегшені інвертні мікродисперсії для мінімізації випаровування вуглеводневих рідин / Г.С. Поп, О. А. Спаська., Л.Ю. Бодачівська // Каталіз і нафтохімія. – 2011, № 12. – С. 84–89.

67. Spaska O.A. Ultralight surface-active systems for preventing liquid hydrocarbons evaporation / O. A. Spaska // Chemistry and chemical technology. – 2016, № 1. – P. 63–66.

68. Spaska O. Minimizing of petroleum products natural evaporation by ultralight insulating system / O. Spaska // Proceedings The VI-s world congress

Aviation in the XXI-st century Safety in aviation and Space 2014  
Technologies Volume 2. – P. 4.2.55–4.2.60.

69. Міжнародний стандарт BS OHSAS 18002:2008 Guidelines for the implementation of OHSAS 18001. Настанова по впровадженню OHSAS 18001.

70. Закон України «Про охорону праці».