

L. Tsvetkov

**SÜNTEETILISED
KÕRGMOLEKULAARSED
AINED**

Keskkooli XI klassile

**EESTI RIIKLIK KIRJASTUS
TALLINN 1961**

A-23053 IV

L. TSVETKOV

SÜNTEETILISED
KÕRGMOLEKULAARSED AINED

KESKKOOLI XI KLASSILE

ARHIIVKOGU

EESTI RIIKLIK KIRJASTUS
TALLINN 1961

Originaali tiitel:

Л. А. ЦВЕТКОВ

Синтетические высокомолекулярные вещества

Учебное пособие для 10 класса средней школы

Учпедгиз 1959

Tõlkinud E. KALLASTE

2



ARHIIVKOGU

SISSEJUHATUS.

Orgaanilise keemia õppimisel kohtusime sageli nii looduslike kõrgmolekulaarsete ainetega (looduslik kautšuk, tärklis, tselluloos, valgud) kui ka sünteetilisel teel saadud kõrgmolekulaarsete ainetega (polüetüleen, polüvinüülkloriid, butadien- ehk divinüülkautšuk).

Õppisime tundma looduslike kõrgmolekulaarsete ühendite omadusi ning nende praktilisi kasutamisevõimalusi, kuid teame senini väga vähe sünteetilisest kõrgmolekulaarsetest ainetest.

Sünteetilised kõrgmolekulaarsed ained ja nendest toodetavad sellised tähtsad materjalid nagu plastmassid, kiudained, kautšuk jne. leiavad iga aastaga üha laialdasemat kasutamist. Tänapäeval ei leidu peaaegu ühtegi inimeste tegevusala, kus neid ei kasutataks mitmesuguseks otstarbeks.

NLKP Keskkomitee pleenumil võeti 1958. a. mais vastu spetsiaalne otsus «Keemiatööstuse arendamise ning eriti sünteetiliste ainetega ja nendest valmistatava produktsiooni tootmise arendamise kiirendamisest elanikkonna ja rahvamajanduse vajaduste rahuldamiseks». NLKP XXI kongressi otsuste põhjal nähakse ette suurendada seitseaastaku jooksul plastmasside ja sünteetiliste vaikude tootmist rohkem kui 7 korda ning sünteetiliste kiudainete tootmist 12—13 korda. Sünteetilise kautšuki tootmisvõimsus kasvab selle aja jooksul 3,7 korda.

Iseenesest mõistetavalt ei piirdu tänapäeval kasutatavate sünteetiliste materjalide liigid kaugeltki mitte ainult nende kolmega (polüetüleen, polüvinüülkloriid, polübutadien), millistega tutvusime orgaanilise keemia õppimisel.

Antud kursuse osas me tutvume üksikasjalisemalt sünteetiliste kõrgmolekulaarsete ühenditega ning nendest valmistatavate materjalidega.

I peatükk.

SÜNTEETILISTE KÕRGMOLEKULAARSETE AINETE (POLÜMEERIDE) ÜLDINE ISELOOMUSTUS.

1. Molekulkaal ja polümeeride struktuur.

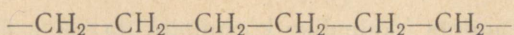
Kõrgmolekulaarseid aineid ehk polümeere iseloomustab kõigepealt nende suur molekulkaal. Niisuguste ainetega molekulid nagu vesi, alused, happed, soolad, alkoholid, suhkur jne. koosnevad

mõnedest või kümnetest aatomitest; nende molekulaale mõõdetakse kümnete, harvemini sadade hapnikuühikutega. Polümeeride molekulid sisaldavad tuhandeid aatomeid ning nende molekulaal kujutab kümneid ja sadu tuhandeid, mõnikord aga miljoneid hapnikuühikuid.

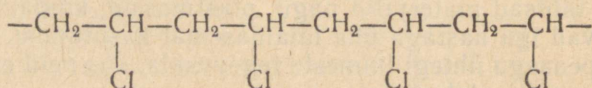
Niisugused molekulid on võrreldes tavalistega juba «molekulidhiiglased», neid nimetatakse mõnikord ka makromolekulideks (makro — suur).

Vaatamata aatomite suurele arvule molekulis on polümeeride keemiline ehitus (aatomite ühinemise järjekord molekulis) võrdlemisi lihtne.

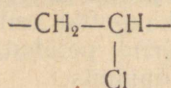
Tuletame meelde meie tuntud polüetüleenil ehitust:



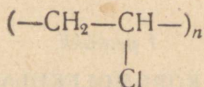
või polüvinüülkloriidi ehitust



Nende ainete molekulide ehitust iseloomustab ühe ja sellesama elementaarlüli kordumine. Polüetüleenil on niisuguseks lüliks aatomite rühm $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, mis kujutab endast etüleenil molekuli; kui n -ga tähistada elementaarlülide arv makromolekulis, siis selle aine keemilist ehitust võib väljendada lühendatud struktuurvalemiga $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$. Polüvinüülkloriidi elementaarlüliks on

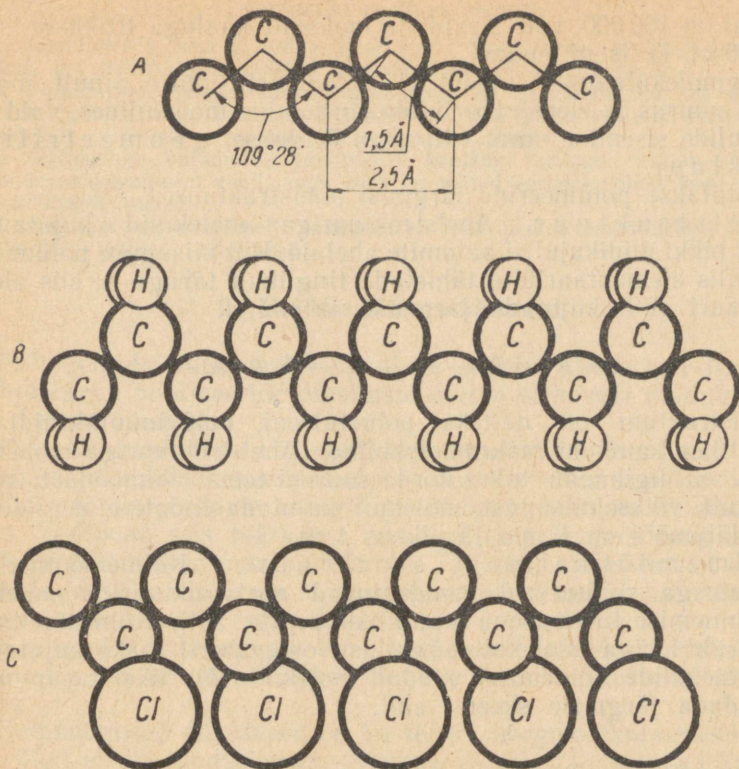


ja struktuurvalemiks



Selline oma ehituselt võrdlemisi lihtsate algülide paljukordne kordumine iseloomustab ka teiste sünteetiliste kõrgmolekulaarsete ainete keemilist ehitust.

Polümeeride, niisamuti aga ka madalmolekulaarsete ainete struktuurvalemid kujutavad endast ainult aatomite ühinemise järjekorda, kuid ei anna nende ruumilist paigutust molekulides.



Joon. 1. Polümeeride molekulide ehituse skeemid: A — süsinikahela siksakikujuline ehitus; B — osa polüetüleeni molekuli ehitusest; C — osa polüvinüülkloriidi molekuli ehitusest (ilma vesiniku aatomiteta).

Näiteks süsiniku aatomid, milledest koosneb paljude polümeeride skelett, ei moodusta tegelikult sirget ahelat, nagu on kujutatud valemites, vaid kõverat, siksakilist ahelat; vesiniku, kloori jne. aatomid ei ole eraldatud süsiniku aatomitest vahemaadega, nagu me eraldame need valemites joonekestega, vaid puutuvad nendega vahetult kokku, moodustades ühise elektronpaari (joon. 1).

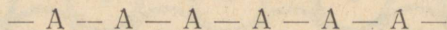
Makromolekulidesse ühinenud elementaarlülide arv ühe või teise kõrgmolekulaarse aine moodustumisel ei ole püsiv: ühel juhul niisuguseid lülisid ühineb rohkem, teisel juhul vähem, millele vastavalt saadakse mitmesuguse suurusega ja järelilikult ka erineva kaaluga makromolekulid. Seepärast ei ole niisuguse aine tavaline molekulkaal mitte tema iga molekuli kaal, vaid ainult selle aine keskmine molekulkaal, millest üksikud molekulid on kas kergemad või raskemad. Näiteks polüvinüülkloriid, mille keskmine mole-

kulkaal on 100 000, võib sisaldada molekule kaaluga 10 000-st kuni 150 000-ni ja isegi enam.

Kõrgmolekulaarseid aineid ei iseloomusta mitte ainult molekulide suurus ja elementaarlülide kordumine molekulides, vaid ka molekulide sisemine vorm või, nagu öeldakse, geomeetriline struktuur.

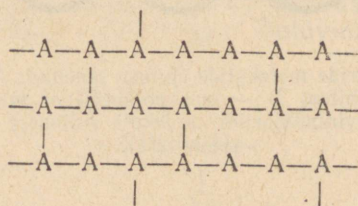
Eristatakse polümeeride järgmisi põhistruktuure:

Ahelstruktuur. Ahelstruktuuriga molekulid kujutavad endast pikki niidikujusti aatomite ahelaid. Kui niisuguse polümeeri molekulis elementaarlülid tähistada tinglikult tähega A, siis ahelstruktuuri võib kujutada järgmise skeemiga:



Ahelstruktuur on näiteks polüetüleeni, polüvinüülkloriidi ja sünteetilise kautšuki makromolekulidel. Ahelstruktuuriga molekuli pikkus on ligikaudu tuhat korda suurem tema läbimõõdust; suurendatult võiks niisugust molekuli kujutada endale ette niidina, mille läbimõõt on 1 mm ja pikkus 1 m.

Kolmemõõtmeline struktuur. Kolmemõõtmelise struktuuriga polümeerid moodustuvad ahelstruktuuriga molekulide ühinemise tulemusena keemiliste seoste abil. Kolmemõõtmelise struktuuriga molekulide ehitust on paberil raske kujutada. Ahelmolekulide ühinemisel saadud molekuli võib ühel tasapinnal väljendada järgmise skeemi abil:



Kolmemõõtmelise struktuuri ettekujutamiseks tuleb silmas pidada, et samasugusel viisil on ahelmolekulid seotud molekulidega, mis asetsevad antud tasapinna peal ja tasapinna all.

Kergem on mõista seda struktuuri, kui tuletada meelde teemandi kristalli ehitust (vt. õpik lk. 6). Iga süsiniku aatom on teemandi kristallis ühinenud nelja teise süsiniku aatomiga ja seepärast teemandi kujutab endast nagu kolmemõõtmelise struktuuriga hiigelmolekuli.

Kolmemõõtmeline struktuur esineb ka kummil, kus kautšuki molekulid vulkaniseerimise tagajärjel on omavahel «kinni õmmeldud» väavli aatomitega (vt. õpik lk. 58 ja siin lk. 38). Teiste kolmemõõtmelise struktuuriga kõrgmolekulaarsete ainete tutvume hiljem.

1. Kasutades joonise 1 andmeid, arvutada polüetüleeni molekuli ligikaudne pikkus, kui polüetüleeni molekul sisaldab 2000 süsiniku aatomit.

2. Polüetüleen, mille keskmine molekulaal on ligikaudu 500, on viskoosne vedelik ja teda võib kasutada määrdõlina. Kui palju etüleeni molekule on keskmiselt ühinenud niisuguse aine makromolekulis?

3. Väljendage butadien- (divinüül-) kautšuki molekuli ehitus struktuur-valemina samasugusel viisil, nagu seda on tehtud eespool polüetüleeni ja polüvinüülkloriidi puhul.

4. Kujutage skemaatiliselt polümeeride ahel- ja kolmemõõtmeline struktuur ja andke vajalikud selgitused.

2. Polümeeride omadused.

Polümeeride suur molekulaal ja nende struktuuri iseärasus põhjustavad polümeeride omaduste olulisi erinevusi madalmolekulaarsetest ainetest.

Madalmolekulaarseid aineid iseloomustavad tavaliselt kindel sulamistemperatuur, keemistemperatuur või teised konstandid.

Kui me soojendame mingisugust kõrgmolekulaarset ainet, näiteks kaprooni, siis märkame, et algul ta pehmeneb ning muutub järk-järgult viskoosseks vedelikuks. Jätkates soojendamist selleks, et teda destilleerida, me märkame varsti, et seda teha ei õnnestu, kuna aine hakkab lagunema.

Kui soojendada mingit teist polümeeri, näiteks polüvinüülkloriidi, siis osutub, et ta hakkab lagunema enne, kui muutub vedelaks.

Samasugused omadused on ka teistel kõrgmolekulaarsetel ainetel. Neil ei ole kindlat sulamistemperatuuri, nad sulavad kas teatud temperatuuri vahemikus järk-järgult pehmenedes või ei sula üldse, vaid lagunevad.

Suurem osa kõrgmolekulaarseid aineid on mittelenduvad, neid ei saa destilleerida ja järelikult puudub neil ka keemistemperatuur.

Polümeerid on halvasti lahustuvad. Mõned neist ei lahustu üheski lahustis, teised lahustuvad ainult vähestes lahustites, moodustades erinevalt madalmolekulaarsetest ainetest väga viskoos- seid lahuseid.

Tähtsaks polümeeride omaduseks on nende mehhaaniline tugevus.

Vaatame, kuidas need omadused sõltuvad molekulaalust ja polümeeride struktuurist.

Selleks et aine sulaks, aurustuks või lahustuks, on tarvis soojendamise teel või lahusti abil ületada selle aine molekulidevahelised vastastikused külgetõmbejõud. Madalmolekulaarsetel ainetel on molekulidevahelised külgetõmbejõud võrdlemisi väikesed, mistõttu on molekule kerge üksteisest eraldada. Kõrgmolekulaarsetel ainetel on molekulide vastastikune mõju palju tugevam, sest molekule tõmbab üksteise poole suur hulk lülisid. Seetõttu niisuguste molekulidega aine aurustamiseks või sulatamiseks on tarvis teda tugevalt soojendada. Kuid mitte iga aine ei kannata niisugust soo-

jendamist: molekulides aatomitevahelised seosed hakkavad katkema ning algab lagunemine. Raske on makromolekule eraldada ka lahusti molekulide abil.

Suur molekulidevaheline külgetõmbejõud põhjustab ka polümeeride suure mehhaanilise tugevuse.

Polümeeride ühed või teised omadused võivad olla erinevad sõltuvalt nende struktuurist.

Ahelstruktuuriga ained enamikul juhtudel sulavad ilma lagunemata, muutudes viskoosseiks vedelikeks, samuti lahustuvad mõningates lahustites, moodustades viskoosseid lahuseid. Ahelstruktuuriga polümeeride tugevus ja tekkivate lahuste viskoossus suureneb makromolekuli pikkuse suurenemisega. Kolmemõõtmelise struktuuriga ained, kus ahelmolekulid on omavahel ühendatud keemiliste seostega, ei sula, on mittelahustuvad ning on eriti tugevad.

Ahel- ja kolmemõõtmelise polümeeri omaduste erinevust võime näha kautšuki juures. Vulkaniseerimata kautšuk, mis koosneb ahelmolekulidest, lahustub vedelates süsivesinikes ega oma suurt mehhaanilist tugevust — venitamisel ta katkeb. Vulkaniseeritud kautšuk (kummi), kus ahelmolekulid on omavahel ühendatud väävl aatomitega, ei lahustu, vaid ainult tursub lahustes ning on ka palju tugevam.

KÜSIMUSI JA ÜLESANDEID.

5. Kuidas selgitada: a) kõrgmolekulaarsete ainete mittelenduvust? b) mispärast kõrgmolekulaarsete ainete lahused on viskoossed?

6. Selgitada, miks ahelmolekulidega polümeeride tugevus suureneb molekuli pikkuse suurenemisega?

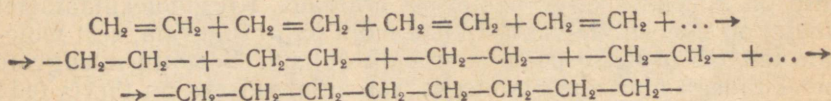
7. Mispärast kolmemõõtmelise struktuuriga polümeerid ei sula ega lahustu?

3. Polümerisatsioonreaktsioonid. Tähtsaimad monomeerid, mida kasutatakse polümeeride sünteesil.

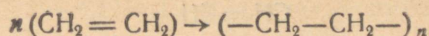
Kõrgmolekulaarsete ühendite sünteesil esineb kaht liiki keemilisi reaktsioone — polümerisatsioon- ja polükondensatsioonreaktsioone.

Nagu teame orgaanilise keemia kursusest, nimetatakse polümerisatsioonreaktsiooniks aine molekulide omavahelist ühinemist suuremaks molekuliks.

Polümerisatsioonreaktsiooni võrrandit võib lihtsustatult kirjutada samal kujul, nagu tegime seda etüleeni õppimisel:



või lühemalt:



Makromolekulisse kuuluvate elementaarlülide arvu n nimetatakse polümerisatsiooni astmeks ehk polümerisatsiooni koefitsiendiks. Polümerisatsiooni aste sõltub aine olemusest ja polümerisatsiooni tingimustest.

Näiteks etüleenil polümerisatsioonil võib teatud tingimustel saada viskoosse vedeliku polümerisatsiooni astmega ligikaudu 20; teistel tingimustel aga pehme vahataolise aine, mille polümerisatsiooni aste on ligikaudu 100; muutes veelgi reaktsiooni tingimusi, võib saada tahke aine, mille polümerisatsiooni aste on 1000, jne.

Kõikidel juhtumitel tähendab n keskmist polümerisatsiooni astet, sest igas polümerisatsiooni protsessis moodustuvad erineva suuruse ja kaaluga molekulid.

Millised ained võivad astuda polümerisatsioonireaktsioonidesse?

Võrreldes meile tuntud polüetüleenil ja polüvinüülkloriidil saamise reaktsioone, märkame, et lähteainete molekuli ehitust ise loomustab süsiniku aatomite vaheline kahekordne seos. See ei ole juhuslik. Kõrgmolekulaarse aine moodustumiseks on vajalik, et iga lähteaine molekul ühineks vähemalt kahe teise molekuliga. Kui molekul ühineb ainult ühe molekuliga, s. o. tekib üks vaba valentsseos, siis peale ühinemist teise samasuguse molekuliga tekkinud molekul pole võimeline enam reageerima ja kõrgmolekulaarset ainet ei moodustu.

Ained, mille molekulid võivad reageerida kahe teise molekuliga, ongi kahekordse seosega ained. Tõepoolest, kui niisuguses molekulis üks seostest katkeb, siis kahe valentsseose moodustumise tagajärjel niisugune molekul võib ühineda kahe teise molekuliga. Uuesti moodustunud molekul ühineb kahe järgmise molekuliga jne.

Madalmolekulaarseid aineid, mis võivad moodustada polümeere, nimetatakse monomeerideks.

Monomeeridest, millede molekulis on kahekordne seos, leiavad peale etüleenil $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ ja vinüülkloriidil $\text{CH}_2 = \text{CH}$ laialdast



kasutamist kõrgmolekulaarsete ainete sünteesil veel järgmised.

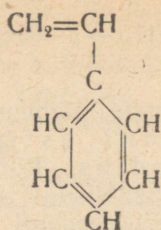
Propüleen ($\text{CH}_2 = \text{CH}$), etüleenil $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ lähim homo-



loog, on gaas ning tal on etüleenile sarnased keemilised omadused.

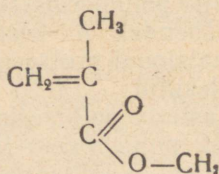
Tetrafluoretüleen ($\text{CF}_2 = \text{CF}_2$) on gaas ning omab etüleeniga analoogilist ehitust, erinedes etüleenist selle poolest, et sisaldab molekulis vesiniku aatomite asemel sama arvu fluori aatomeid.

Stürool ehk vinüülbensool on nõrga iseloomuliku lõhnaga



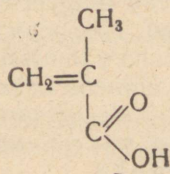
värvitu vedelik. Stürool on samaaegselt nii aromaadne kui ka küllastumata süsivesinik.

Metüülmetakrülaat ehk metakrüülhappemetüülester on



meeldiva estri lõhnaga värvitu vedelik. Metüülmetakrülaati võib vaadelda kui akrüülhappest $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array}$ tuletatud ühendit,

mis on küllastumata ühealuseliste karboonhapete homoloogilise rea esimeseks liikmeks. Metüülakrüül- ehk metakrüülhape



on akrüülhappe homoloog, milles vesiniku aatomi asemel on süsivesinik radikaalis rühm CH_3 . Metakrüülhape, nagu teisedki happed, annab reageerimisel alkoholidega estreid. Üheks niisuguseks estriks on metakrüülhappemetüülester.

Akrüülnitriil ehk akrüülhappeniitriil $\text{CH}_2=\text{CH}$ on värvitu

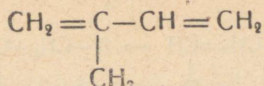


vedelik. Akrüülnitriili võib vaadelda kui akrüülhappest tuletatud ühendit (vt. eespool), mille molekulis karbonüülrühma hapnik ja hüdroksüülrühm on asendatud kolmevalentse lämmastiku aatomiga.

Kõik need ained sisaldavad molekulides süsiniku aatomite vahel kahekordse seose (sarnaselt etüleenile) ja polümeriseeruvad võrdlemisi kergesti.

Samasugused omadused on ka ainetel, millede molekulides on

kaks kahekordset seost — dienenühenditel, näiteks butadieenil (divi-
nүүлil) $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ ja tema homologil isopreenil



Dienenühendeid, nagu eespoolgi vaadeldud ühendeid, kasutatakse laialdaselt tööstuses polümeeride sünteesil.

KÜSIMUSI JA ÜLESANDEID.

8. Kirjutage analoogiliselt etüleenile propüleenil polümerisatsiooni võrrand. Väljendage polüpropüleenil ehitus struktuurvalemina.

9. Stürool valastab broomvett. Kirjutage selle reaktsiooni võrrand.

10. Selgitage, miks küllastumata ühealuseliste hapete homologilise rea esimene liige (akrüülhape) ei või sisaldada molekulis vähem kui kolm süsiniku aatomit.

11. Missugustesse reaktsioonidesse võib teie arvates astuda akrüülhape? Kirjutage kahe-kolme reaktsiooni võrrandid.

12. Kirjutage metüülmetakrülaadi moodustumise reaktsiooni võrrand metakrüülhapest ja metüülalkoholist.

4. Polümerisatsioonreaktsiooni mehhanism.

Senini me kujutasime võrrandite ja struktuurvalemitel abil ainult polümerisatsioonreaktsioonide lihtsustatud skeeme, kuid ei kujutanud nende mehhanismi, s. o. neid protsesse, mis kulgevad reaktsiooni juures tegelikult.

Paljude polümerisatsioonreaktsioonide mehhanism seisneb selles, et polümeeri kasvav molekul on oma tekkimise algusest kuni kasvamise lõppemiseni radikaal, s. o. väga reageerimisvõimeline osakene, mis ühendab enesega üha uusi ja uusi monomeeri molekule. Radikaalid, milledest algab reaktsioon, tekivad valguse, soojuse või eriliste ainete — initsiaatorite toimetel.

Vaatleme küllastumata ühendi $\text{CH}_2 = \text{CH}$ (kus R on aatom või

$$\begin{array}{c} | \\ \text{R} \end{array}$$

aatomite rühm, mis on asendanud etüleenil vesiniku aatomi) polümerisatsioonreaktsiooni initsiaatori toimetel.

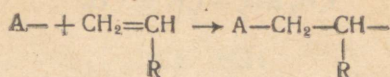
Initsiaatorid on ebapüsivad ühendid, mis on võimelised lagunemisel tekitama vabu radikaale. Initsiaatoritena kasutatakse sageli ülihapend-tüüpi ühendeid.¹ Tähistame ülihapendi ühendi lagunemisel tekkinud ühevalentse radikaali sümboliga A —. Nii-

¹ Ülihapendite ehitust iseloomustab nende molekulis «hapnikusildade» — O — O — olemasolu. Niisugune «sild» on ebapüsiv ja katkeb kergesti.

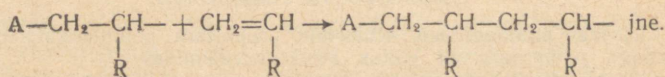
Polümerisatsioonreaktsioonide läbiviimiseks kasutatakse tihti vesinikülihapendit $\text{H} - \text{O} - \text{O} - \text{H}$ või bensoüülülihapendit $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{O} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{C} - \text{C}_6\text{H}_5$,

millised lagunevad vastavalt $\text{HO} - \text{O} - \text{H}$ ja $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO} -$ radikaaliks.

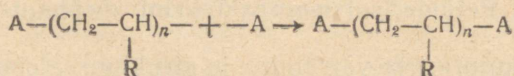
sugune radikaal, mis omab vaba valentsseost, ühineb monomeeri molekuliga, moodustades suurema radikaali:



See radikaal ühineb omakorda uue monomeeri molekuliga:



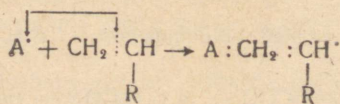
Molekuli kasvamise protsess ei ole lõpmatu. Protsess katkeb, kui kasvav radikaal põrkab kokku teise radikaaliga (mis on tekkinud polümerisatsioonil või moodustunud ülihappendist). Selle tagajärjel radikaalid ühinevad, vabad valentsseosed vastastikku küllastuvad ja moodustunud molekul pole võimeline enam edasi kasvama:



Initsiaatori molekuli osad (tema radikaalid) jäävad lõpprühmade makromolekuli koostisse; seega võtab initsiaator osa reaktsiooni protsessist (erinevalt katalüsaatorist).

Eespool käsitletud mehhanismiga reaktsioone nimetatakse ahelpolümerisatsioonireaktsioonideks (vastavalt sellele, kuidas moodustuvad ahelad lülide järkjärgulise kasvamise teel). Ahelreaktsioonide mehhanismi avastas ja uuris üksikasjaliselt akadeemik N. N. Semenov, keda on autasustatud teaduslike tööde eest Nobeli preemiaga.

Teades aatomite elektronset ehitust, võime ahelpolümerisatsiooni mehhanismi selgitada järgmiselt. Nagu teada, moodustub monomeeri molekulis kahekordne seos kahe elektronpaari kaudu, kusjuures üks seostest on vähem püsiv ja võrdlemisi kergesti katkeb. Radikaali vaba valentsseos pole midagi muud kui mittepaardunud elektron. Kui radikaal põrkab kokku molekuliga, millel on kahekordne seos, siis radikaali mittepaardunud elektron toimib vähem püsivamale elektronpaarile nii, et see katkeb ja radikaali elektron moodustab elektronpaari kahekordse seose ühe elektroniga (tekib püsiv lihtseos). Endise kahekordse seose teine elektron jääb vabaks, mille tulemusena järgmine osake muutub uuesti radikaaliks:



Polükondensatsioonreaktsiooni võivad astuda mitte ainult ained, millede molekulis on erinevad funktsionaalsed rühmad, nagu see oli eespool käsitletud juhul, vaid ka ühesuguste funktsionaalsete rühmadega ained. Sel juhul on ahelreaktsiooni toimumiseks tarvis, et reaktsioonist võtaks osa teine aine, mille funktsionaalsed rühmad on esimesest erinevad ning võiksid reageerida esimeses aines olevate funktsionaalsete rühmadega. Niisuguseks näiteks on fenooli polükondensatsioon formaldehüüdiga, mille tulemusena saadakse tänapäeval väga laialdaselt levinud fenoolformaldehüüdplastmassid. Nendega tutvume edaspidi.

KÜSIMUSI JA ÜLESANDEID.

13. Milles seisneb polümeerisatsioon- ja polükondensatsioonreaktsioonide erinevus? Selgitage seda näidetega.

14. Mõnede sünteetiliste materjalide tootmiseks kasutatakse dikarboonhapete polükondensatsiooni etüleenglükooliga $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$. Kirjutage selle reaktsiooni võrrand, väljendades dikarboonhapete valemi üldkuju $\text{HOOC}-\text{---}(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$.

II peatükk.

PLASTMASSID.

6. Mis on plastmassid. Plastmasside koostis.

Plastmassideks nimetatakse plastilisi materjale, mis on valmistatud orgaanilistest kõrgmolekulaarsetest ainetest. Plastilisus on kehade omadus muuta välisjõudude mõjul oma kuju ja säilitada seda omandatud kuju pärast välisjõudude mõju lakkamist.

Plastilisus on tuntud igaühele, sest ta esineb ka paljude teiste ainete juures, mida ei nimetata plastmassideks. Savi plastilisus võimaldab vormida temast nõusid; plastiliini plastilisust kasutavad lapsed voolimisel jne.

Aine plastilisus esineb teatud tingimustel. Et savi oleks plastiline, tuleb teda niisutada, kuivamisel see omadus kaob; plastiliini on kerge voolida toatemperatuuri juures, kuid külma käes ei õnnestu temast midagi voolida.

Kuna plastilisus esineb ainult teatud tingimustel, siis annab see võimaluse kasutada laialdaselt selle omadusega aineid mitmesuguste esemete tootmiseks. Tingimustes, milles aine on plastiline, näiteks soojendamisel, vormitakse temast ese ja seejärel viiakse ta mitteplastilisse olekusse (jahutatakse) ning sellega kinnitatakse antud vorm.

Plastilisus on omane paljudele kõrgmolekulaarsetele ainetele ning kuna need ained omavad ka teisi tähtsaid omadusi (väike erikaal, tugevus, keemiline vastupidavus jne.), siis kasutatakse kõrgmolekulaarseid aineid väga laialdaselt plastmasside valmistamisel. Plastmasside valmistamiseks kasutatavaid kõrgmolekulaarseid aineid nimetatakse sageli ka vaikudeks.

Plastmassid koosnevad mõnikord ainult vaigust, s. o. ühest kõrgmolekulaarsest aimest, näiteks polüetüleen koosneb ainult etüleeni polümerisatsiooni produktist, orgaaniline klaas (pleksi-klaas) metüülmetakrülaadi polümeerist jne. Tihti on aga plastmas-side koostis palju keerulisem. Tema koostisse kuuluvad: sideaine — vaik, mis on plastmassi koostise põhiosaks; täiteained — puidujahu, riie, asbest jne., mis suurendavad plastmassi mehhaanilist tugevust; plastifikaatorid — vähelenduvad orgaanilised vedelikud, mis suurendavad aine plastilisust ja vähendavad haprust; värvained — annavad materjalile nõutava värvuse, ja teised ained. Niisuguse koostisega plastmassid on näiteks fenoolformaldehüüdplastmassid, milledest valmistatakse paljud elektridetailid — lülitid, pistikupesad, telefonitorud jm. (vt. lk. 22).

KÜSIMUSI JA ÜLESANDEID.

15. Nimetage teile tuntud aineid, mis on a) plastilised tavalisel temperatuuril, b) plastilised soojendamisel.

16. Missugused komponendid kuuluvad liitplastmasside koostisse ja mis eesmärgil?

7. Plastmasside töötlemine toodeteks.

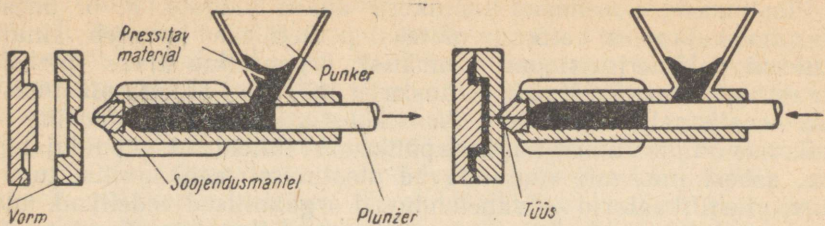
Plastmasside tehnilisel töötlemisel on vaja teada soojendamise mõju vaikudele. Selle tunnuse järgi jaotatakse vaigud kahte rühma: termoplastilised ja termoreaktiivsed.

Termoplastilised vaigud soojendamisel pehmenevad, muutuvad plastiliseks, jahtumisel aga kõvenevad uuesti, säilitades seejuures oma endised omadused. Selliseid vaike võib kasutada mitmekordseks esemete tootmiseks. Termoplastiliste vaikude hulka kuuluvad polümeerid, mille molekulidel on ahelstruktuur, näiteks polüetüleen ja polüvinüülkloriid.

Termoreaktiivsed vaigud soojendamisel ei pehmene, vaid lähevad mittesulavasse ja lahustumatusse olekusse. Seda selgitatakse sellega, et soojendamisel toimub ahelmolekulidest kolmemõõtmelise struktuuriga molekulide moodustumise keemiline reaktsioon. Termoreaktiivsete vaikude hulka kuulub näiteks fenoolformaldehüüdvaik.

Vaatleme ühtedest või teistest vaikudest koosnevate plastmasside tüüpilisemaid ümbertöötamise viise.

Termoplastilised ained töödeldakse esemeteks rõhu all valamise meetodil. Selle meetodi olemus seisneb järgmises. Valumasina silindrisse (joon. 2) voolab punkrist vajalik plastmassi hulk pulbri- või teradena. Kuna silindrit soojendatakse, siis plastmass pehmeneb ja surutakse rõhu all läbi avause pressvormi. Pressvormis kõveneb ese kiiresti ja plunžeri tagasikäigul, kui toimub pressvormi eraldamine, lükatakse ese automaatselt temast välja; seejärel algab valamise tsükkel kõrgemal rõhul uuesti. Ühe tsükli kestus on keskmiselt 20—30 sekundit; olenevalt vormipesade arvust



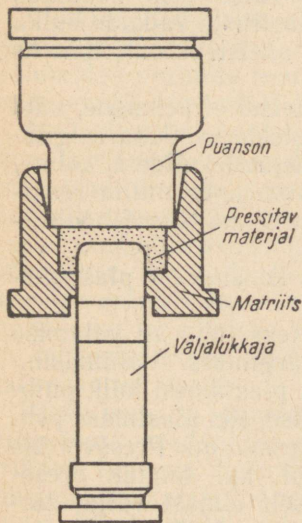
Joon. 2. Rõhu all valamise meetodi skeem: vasakul — pressitav materjal vajub valumasina silindrisse; paremal — pressimise protsess.

võib ühe tsükliga valada mitu eset. Seetõttu on valamismasinate tootlikkus väga suur.

On olemas aga ka teisi meetodeid esemete valmistamiseks termoplastilistest materjalidest. Näiteks saadakse neist valtsimise teel lehekujuline materjal, millest omakorda pressimise teel läbi vastava kujuga ava saadakse torud, vardad jne.

Termoreaktiivseid aineid töödeldakse kuumpressimise meetodil (joon. 3).

Vormi (matriitsi) alumisse poolde, mis on kinnitatud pressi liikumatale plaadile, pannakse teatud hulk plastmassi. Seejärel lastakse ülalt alla pressivormi teine pool (puanson) ning avaldatakse vormitavale materjalile tugevat rõhku, kusjuures samaaegselt soojendatakse pressivormi elektrivoolu abil. Soojuse ja rõhu mõjul täidab plastmass vormi kõik õnarused ning muutub seejärel mittesulavaks. Mõne minuti pärast võetakse pressivorm lahti, toode võetakse välja ja vormi pannakse uus kogus plastmassi. Kuna toodet on vaja hoida pressivormis seni, kuni ta muutub kõvaks, siis kuumpressimise meetodil on väiksema tootlikkusega kui rõhu all valamise meetod.



Joon. 3. Kuumpressimise meetodi skeem.

KÜSIMUSI JA ÜLESANDEID.

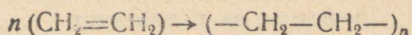
17. Mille poolest on termoplastiliste ja termoreaktiivsete vaikude omadused erinevad ja millega seda selgitada?

18. Selgitage lühidalt, kuidas valmistatakse esemeid plastmassidest a) valamismasina abil, b) kuumpressimise meetodil.

19. Mispärast valamismasina pressivormi töö ajal jahutatakse, kuumpressimise meetodi puhul aga pressivormi soojendatakse?

8. Polüetüleen.

Meil on teada (õpik, lk. 46), et polüetüleeni saadakse etüleeni polümeriseerumisel kõrge rõhu ja temperatuuri juures väikese hapniku koguse juuresolekul



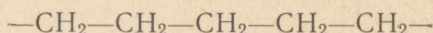
Nendes tingimustes saadud polüetüleeni keskmine molekulkaal on ligikaudu 28 000.

Viimastel aastatel on avastatud meetod polüetüleeni saamiseks tavalisel rõhul katalüsaatori¹ juuresolekul. Sel meetodil saadud polüetüleenil on palju suurem molekulkaal ja ta ületab oma omaduste poolest kõrge rõhu all saadava polümeeri.

Polüetüleen on tahke, värvuseta, käega katsudes veidi rasvasena tunduv aine, väliselt meenutab parafiini. Veest on ta kergem (erikaal 0,92).

Polüetüleen on termoplastiline. Soojendamisel ta pehmeneb ning siis on temast kerge vormida esemeid, mis pärast jahtumist hästi säilitavad oma kuju.

Polüetüleen ei sarnane parafiiniga mitte ainult väliselt, vaid ta on küllastatud süsivesinikega sarnane ka oma ehituselt:



Sellega seletataksegi polüetüleeni suurt keemilist vastupidavust. Tavalisel temperatuuril ei toimi temasse, nagu küllastatud süsivesinikessegi, happed, alused ega hapendajad. Polüetüleen on erakordselt hea elektriisolaator.

Tänu oma suurepärasele omadustele leiab polüetüleen iga aastaga üha laialdasemat kasutamist.

Polüetüleen on saanud asendamatuks materjaliks raadiolokatsioonis, raadiotehnikas, telemehhaanikas jm. kasutatavate juhtmete katmisel isolatsiooniga.

Keemiatööstuses valmistatakse polüetüleenist ventiile, siibreid ja teisi detaile, samuti aga ka kesti aparaatidele, mis töötavad agressiivsete (keemiliselt aktiivsete) ainete mõju piirkonnas.

Ehitustegevuses kasutatakse polüetüleeni torude valmistamiseks. Polüetüleenist torud on märgatavalt kergemad terastorudest, paindlikkuse tõttu on neid kerge asetada kraavidesse, nad ei korrodeeru, vee külmumisel nendes nad ei lõhke.

Polüetüleenist valmistatud läbipaistvad kelmed on vee- ja õhukindlad, kuid lasevad hästi läbi ultravioletseid kiiri; neid on hakatud edukalt kasutama raske ja rabeda silikaatklaasi asemel lavade

¹ Etüleeni polümeriseerumisel kasutatakse katalüsaatoritena trietüülalumiumi $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ja titaantetrakloriidi TiCl_4 .

ja kasvuhoonete katmiseks, vilja- ja marjakultuuride ning istikute kaitseks külma vastu jne. Polüetüleenist valmistatud õhukesi kile-sid kasutatakse mitmesuguste esemete pakkimiseks, alates toidu-ainetest ja lõpetades masinate ning mehhanismidega.

Polüetüleenist võib valmistada aga ka mittepurunevaid väga kergeid ja hügieenilisi nõusid.

KÜSIMUSI JA ÜLESANDEID.

20. Mille poolest sarnaneb polüetüleen oma ehituselt ja omadustelt küllastatud süsivesinikega?

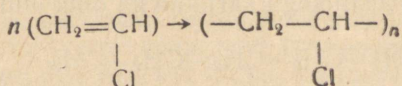
21. Nimetage polüetüleeni tähtsamaid kasutamisalaseid ja selgitage, missugustel polümeeri omadustel need põhinevad.

22. Miks polüetüleenist nõusid ei või soojendada tulel?

23. Polüetüleenile kleepub kergesti kuuma esemega kokkupuutumisel tema külge. Millisel polüetüleeni omadusel see põhineb?

9. Polüvinüülkloriid.

Polüvinüülkloriidi (polükloorvinüüli), millest valmistatud tooted on kergesti kättesaadavad ja laialdaselt kasutatavad igapäevases elus ja tööstuses, saadakse gaasilise vinüülkloriidi (kloorvinüüli) polümeriseerumisel:



Saadav polümeer on valge pulbriline või teraline aine keskmise molekulkaaluga 100 000 või rohkem.

Polüvinüülkloriidi võib vaadelda kui polüetüleeni või kui kõrgmolekulaarse küllastatud süsivesiniku klooriderivaati. Sellega selektatakse ka tema suurt keemilist vastupidavust: kloori aatomid, mis on asendanud vesiniku aatomeid, on tugevasti seotud süsiniku aatomitega ega eraldu nendest kergesti. Polüvinüülkloriidisse, nagu polüetüleenissegi, ei toimi tavalisel temperatuuril happed ega leelised. Polüvinüülkloriidil on head elektriisolaatori omadused ja suur mehhaaniline vastupidavus. Soojendamisel polüvinüülkloriid kergesti laguneb, mille juures eraldub kloorvesinik, mida võib kergesti tõestada.

Polüvinüülkloriid kuulub termoplastiliste vaikude rühma. Temast valmistatakse kaht liiki plastmasse: tähelepanuväärse kõvadusega viniplasti ning palju pehmemat materjali — plastikaati.

Viniplastist valmistatakse keemiliselt vastupidavaid torusid, keemia aparaatide mitmesuguseid osi, akumulaatorite kestasid, nikeldamisvanne, elektrikilpe jne.

Et polüvinüülkloriidist saada pehmemat materjali, lisatakse temale plastifikaatorit.

Plastifitseeritud polüvinüülkloriidi — plastikaati — kasutatakse tänapäeval laialdaselt elektrijuhtmete katmiseks isolatsiooniga, sealhulgas ka veealuste kaablite katmiseks, kus ta edukalt asendab kummit ja pliidi. Plastikaadist valmistatakse paljusid laiatarbekaupu, nagu vihmamantleid, peleriine, vahariiet, kotte jt. Kattes plastikaadiga riidet, saadakse materjal, mis asendab nahka.

Polüvinüülkloriidist valmistatud toodete suur puudus seisneb selles, et nad soojendamisel võrdlemisi kergesti lagunevad, madalatel temperatuuridel muutuvad aga kõvaks ja hapraks.

KÜSIMUSI JA ÜLESANDEID.

24. Kirjutage vinüülkloriidi polümeriseerumise võrrand. Määrake polüvinüülkloriidi polümerisatsiooni aste, kui polüvinüülkloriidi keskmine molekulkaal on 100 000.

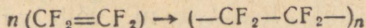
25. Arvutage kloori protsendiline sisaldus polüvinüülkloriidis. Kas kloori sisaldus sõltub polümerisatsiooni astmest?

26. Kuidas saab katselisel teel tõestada, et antud plastmass on polüvinüülkloriid?

27. Millest on tingitud viniplasti ja plastikaadi omaduste erinevus ja missuguste toodete valmistamiseks neid kasutatakse?

10. Polütetrafluoretüleen.

Nimetatud plastmassi (tavalise nimetusega fluoroplast-4) saadakse tetrafluoretüleeni polümeriseerumisel:



Polütetrafluoretüleen on valge, õhukese kihina läbipaistev aine, mis meenutab parafiini. Tal on võrdlemisi suur erikaal (2,2—2,3).

Oma keemiliselt vastupidavuselt ületab see polümeer kõik tuntud looduslikud ja sünteetilised materjalid, sealhulgas ka polüetüleeni ja niisugused väärismetallid, nagu kulla ja plaatina. Polütetrafluoretüleenis isegi soojendamisel ei toimi happed, leelised ja tavalised hapendajad. Ainult fluor ja sulatatud leelismetallid lagundavad teda kõrgel temperatuuril.

Niisuguse erakordse keemilise vastupidavuse põhjust tuleb nähtavasti otsida selles, et fluor kui kõige aktiivsem hõlgoon moodustab eriti tugevad seosed süsiniku aatomitega.

Polütetrafluoretüleenil on parimad elektriisolaatori omadused. Ta ei kaota painduvust madalatel temperatuuridel (-100°) ja pehmeneb alles võrdlemisi tugeval soojendamisel (ligikaudu 300°), seepärast võib temast valmistatud tooteid kasutada laiemas temperatuuri vahemikus kui teistest plastmassidest valmistatud tooteid.

Polütetrafluoretüleeni kasutatakse elektriisolatsioonmaterjalina kõrgsageduslikes ja ultrakõrgsageduslikes seadmes. Temast võib valmistada selliste keemia-aparaatide detaile (torusid, vooli-

kuid, reaktoreid, ventiile, kraane, pumpsid jne.), mis töötamisel puutuvad kokku keemiliselt väga aktiivsete ainetega.

Polütetrafluoretüleen osutub erakordselt heaks aineks laagrite valmistamisel. Tema väikese pindtugevuse tõttu pole tarvis niisuguseid laagreid õlitada. Kahtlemata leiab see erakordsete omadustega aine palju teisi kasutusalasid.

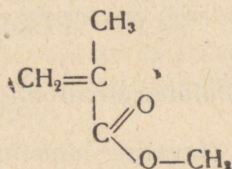
KÜSIMUSI JA ÜLESANDEID.

28. Kirjutage tetrafluoretüleeni polümeerisatsioonreaktsiooni võrrand. Arvutage fluori protsendiline sisaldus polütetrafluoretüleenis.

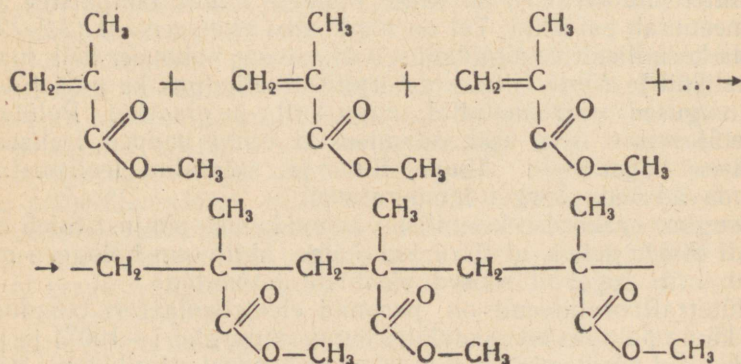
29. Võrrelge polütetrafluoretüleeni omadusi teiste teile tuntud plastmasside omadustega.

11. Polümetüülmetakrülaad.

Nimetatud plastmassi saamisel on monomeeriks metakrüülhappemetüülester — metüülmetakrülaad:



Polümeerisatsioonreaktsioon kulgeb kergesti initsiaatorite — ülihapendite juuresolekul. Reaktsiooni võib väljendada järgmise skeemi abil:



Polümetüülmetakrülaad on tahke, termoplastiline, väga läbipaistev aine. Ta laseb läbi kuni 73% temale langevatest ultravioletsetest kiirtest, kuna tavaline silikaatklaas laseb neid läbi ainult 0,6%. Oma läbipaistvuse tõttu hakati polümetüülmetakrülaati nimetama orgaaniliseks klaasiks.

Polüstrüool on tahke läbipaistev aine, vastupidav hapete ja leeliste suhtes (välja arvatud kontsentreeritud lämmastikhape), hea elektriisolaator, lahustub mõnedes orgaanilistes lahustites (bensoolis, diklooretaanis). Analoogiliselt polümetüülmetakrülaadile soojendamisel 300°-ni polüstürool depolümeeriseerub, mille tulemusena polümeerist saadakse uuesti stürool.

Polüstürool on termoplastiline ja kergesti vormitav. Tooted valmistatakse temast plastifikaatorit lisamata.

Polüstüroolist tehakse mineraalhapete nõusid, akumulaatorite kestasid, torusid. Teda kasutatakse samuti aga ka mitmesuguste detailide valmistamiseks elektro- ja raadiotehnikas ning kuna temasse ei mõju kõrgsagedusvoolud ega ultralühilained, siis on ta asendamatuks materjaliks raadiolokaatorites.

Polüstüroolist valmistatakse peale selle veel väga paljusid igapäevases elus kasutatavaid esemeid: vaagnaid, vaase, kastikesi, kujusid, kamme, mitmesuguseid laste mänguasju jne. Need esemed võivad olla nagu polümetüülmetakrülaadist esemedki läbipaistvad või läbipaistmatud. Polümetüülmetakrülaadist esemetest erinevad nad aga suurema kõlavuse poolest ning on hapramad.

Haprus on polüstürooli üks põhilistest puudustest, mis piirab tema kasutamisevõimalusi. Viimasel ajal on saadud mittehabras löögikindel polüstürooli liik, mis märgatavalt laiendab polüstürooli kasutamisalasid.

KÜSIMUSI JA ÜLESANDEID.

33. Kirjutage stürooli polümeeriseerumise võrrand ja väljendage polüstürooli ehitus struktuurvalemina.

34. Kuidas selgitada polüstürooli mitteüllaldast vastupidavust kontsentreeritud lämmastikhappe suhtes?

35. Kuidas eraldada polüstüroolist esemeid polümetüülmetakrülaadist esemetest?

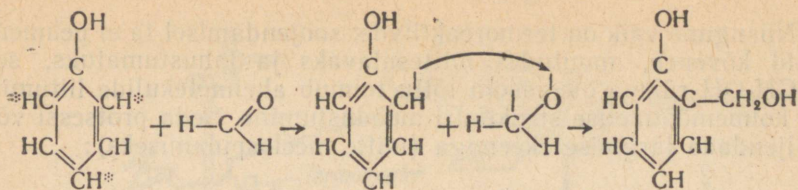
13. Fenool-formaldehüüdplastmassid.

Kõige rohkem valmistatakse tööstuses fenool-formaldehüüdplastmasse. Nende põhikoostisosa moodustab fenool-formaldehüüdvaik. Erinevalt eespool vaadeldud plastmassidest saadakse see kõrgmolekulaarne aine fenooli ja formaldehüüdi polükondensatsioonil. Reaktsioon toimub ainete segu soojendamisel katalüsaatorite — hapete või aluste — juuresolekul.

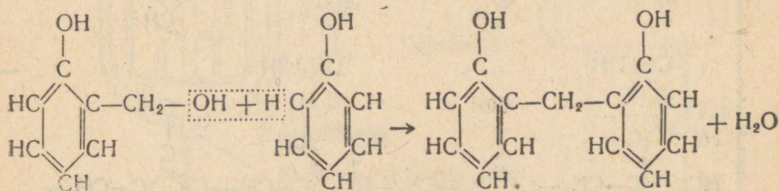
Nagu teada, on fenooli molekulis kolm vesiniku aatomit (skee-

mil märgitud tärnikestega) liikuvad, kahekordne seos >C=O

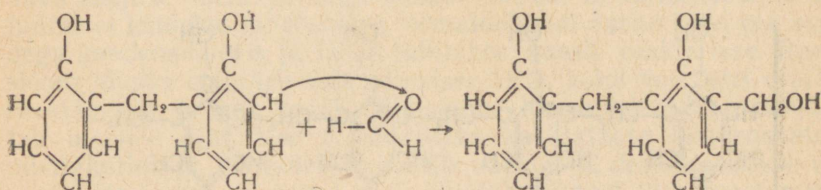
formaldehüüdi molekulis on aga võimeline astuma ühinemisreaktsiooni. Seetõttu fenooli ja formaldehüüdi vahel toimub järgmine reaktsioon:



Saadud ühend on nii fenool kui ka aromaadne alkohol, mis seejärel astub kondensatsioonreaktsiooni fenooliga:

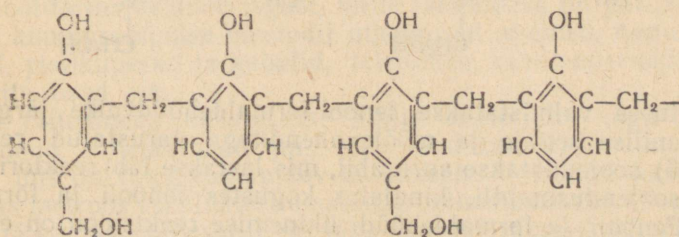


Moodustunud molekul, mis sisaldab juba kaks bensooli tuuma, ühineb uuesti formaldehüüdi molekuliga:

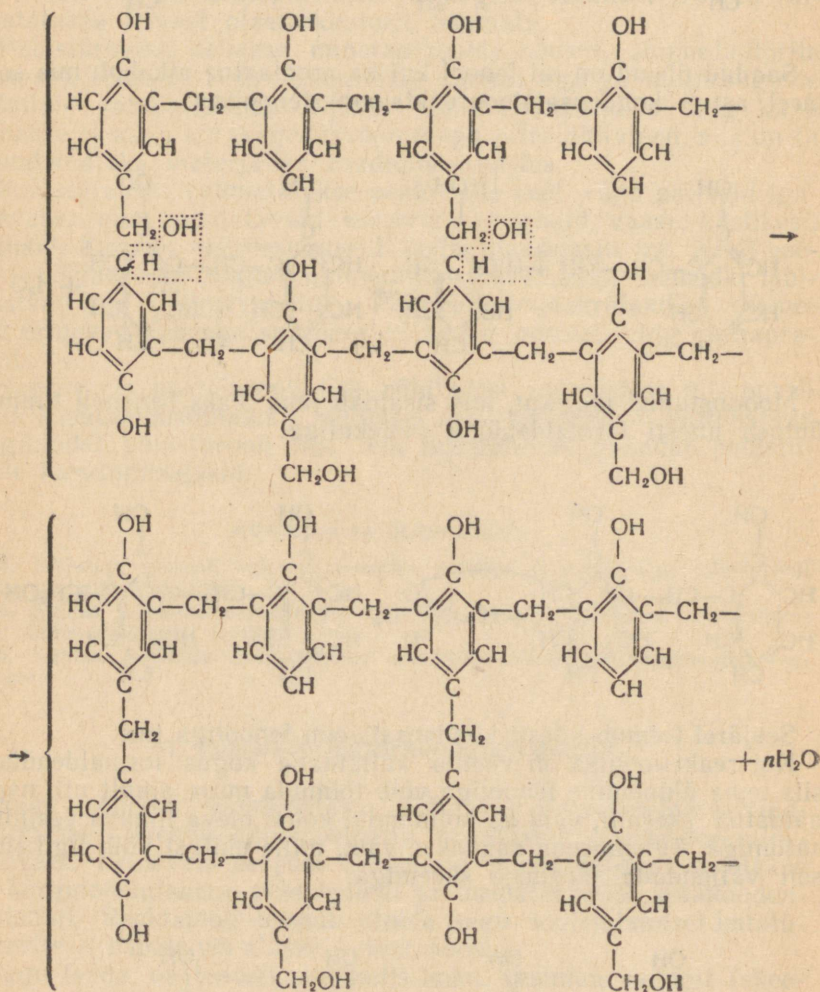


Seejärel toimub uuesti kondensatsioon fenooliga jne.

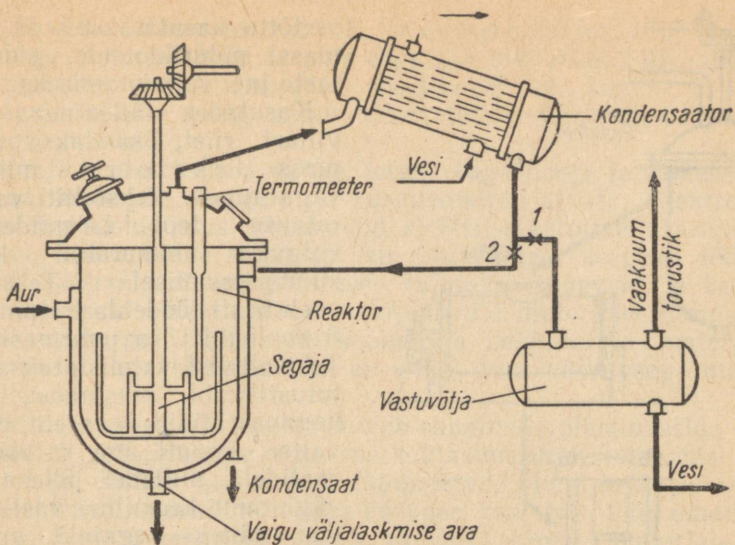
Kui reaktsiooniks on võetud küllaldane kogus formaldehüüdi, siis tema ühinemine fenooliga võib toimuda mitte ainult nii, nagu näidatud skeemil, vaid ka kolmandal kohal oleva liikuva vesiniku aatomiga. Tulemusena saadakse vaik, mille ehitust võib ligikaudselt väljendada järgmise skeemiga:



Niisugune vaik on termoreaktiivne: soojendamisel ta ei pehmene, vaid kõveneb, muutudes mittesulavaks ja lahustumatuks, sest $-\text{CH}_2\text{OH}$ rühma olemasolu tõttu toimub ahelmolekulide liitumine ja kolmemõõtmelise struktuuri moodustumine. Seda protsessi võib vältendada järgmise skeemiga (mitte meelespidamiseks):



Tööstuses valmistatakse fenool-formaldehüüdvaike järgmiselt. Mehhaanilise segaja ja mõõtevahenditega varustatud reaktoris (joon. 5) soojendatakse auru abil, mis lastakse läbi reaktori ümber oleva soojendusmanti, kindlates kogustes fenooli ja formalini segu. Fenooli ja formaldehüüdi ühinemise reaktsioon on eksotermiline, mistõttu pärast reaktsiooni algust temperatuur tõuseb eral-



Joon. 5. Seadis fenool-formaldehüüdvaigu saamiseks.

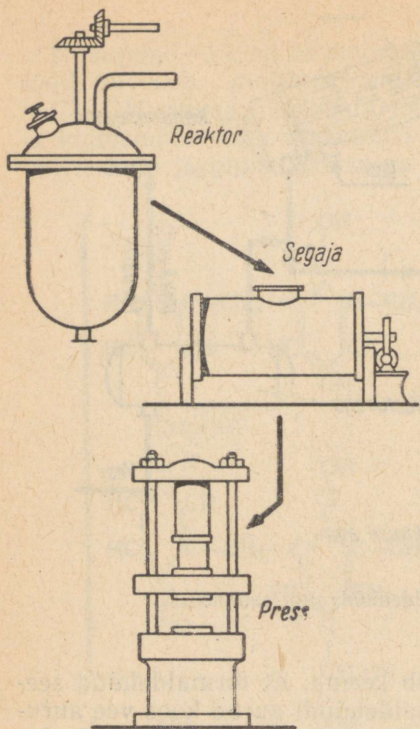
duva soojuse tõttu ja segu hakkab keema. Et formaldehüüd seejuures ei lenduks, jahutatakse formaldehüüdi aurud koos vee aurudega kondensaatoris ja lahus juhitakse uuesti reaktorisse. Reaktsiooni lõpuks koguneb vaik alumisse kihti, kuna vesi, mis eraldus reaktsioonil ja mis toodi reaktsiooni formaldehüüdiga, moodustab ülemise kihi. Vee eraldamiseks kasutatakse kondensaatorit püstjahutina ja, tekitades aparaadis vaakuumi, destilleeritakse vesi vastuvõtjasse. Kuivatatud vaik kujutab endast viskoosset massi, mis lastakse läbi alumise ava aparaadist välja. Tardunult sarnaneb ta merevaigu või kampoliga.

Fenool-formaldehüüdvaike kasutatakse väga mitmesuguste esemete tootmiseks. Need tooted on soojus- ja veekindlad, mehhaaniliselt tugevad ning head elektrisolaatorid.

Kõige enam kasutatakse fenool-formaldehüüdvaike segatult täiteainetega. Esemeteks töötlemine toimub peamiselt kuumpressimise meetodil (joon. 6).

Fenool-formaldehüüdvaigust, mille täiteaineks on puitjahu, saadakse kuumpressimise meetodil niisugused esemed, nagu elektrilülid, pistikupesad ja kahvlid, telefonide, raadioaparaatide, televiisorite osad jm.

Kui täiteainena kasutatakse kiulisi materjale, nagu puuvilla kraasmeid, riidejätmeid jm., siis saadakse plastmass volokniit, mis on väga vastupidav kulumisele. Volokniiti kasutatakse näiteks metroos eskalaatorite asmete valmistamiseks. Plastmassii, mille täiteaineks on asbest, on väga suur hõõrdumiskoefitsient ning



Joon. 6. Fenool-formaldehüüdplastmassist esemete tootmise skeem.

seetõttu kasutatakse seda plastmassi piduriklotside, sidurike-taste jne. valmistamiseks.

Kasutades täiteainena puuvillast riidet, saadakse plastmass tekstoliit, mis on väga tugev. Tekstoliiti valmistatakse fenool-formaldehüüdvaiguga immutatud kanga kuumpressimisel. Tekstoliiti saab hästi töödelda treipinkidel, freespinkidel ja puurmasinatel. Tekstoliidist valmistatakse vastutusrikkaid masinaosi, nagu hammasrattaid; laagreid, pukse, valtse, samuti aga ka osi aparaatidele, millel pole nõutav väga suur keemiline vastupidavus, näiteks segajaid, pumpasid, rektifikatsioonikolonne jne. Kasutades tekstoliidist hammasrattaid, muutub masina töö kätartuks. Tekstoliidist laagritel on väiksem hõõrdumiskoefitsient kui tavalistest antifrikt-sioonsetest sulamitest, nagu pronksist, babiidist jt. laagritel.

KÜSIMUSI JA ÜLESANDEID.

36. Polümerisatsioonil saadud produkti kaal on võrdne teda moodustavate molekulide kogukaaluga. Kas see seaduspärasus võib kehtida ka nende ainete kohta, mis on saadud polükondensatsiooni teel? Miks?

37. Mispärast fenool-formaldehüüdplastmassid töödeldakse esemeteks peamiselt kuumpressimise meetodil?

38. Kas saab tekstoliidist detailide tükke uuesti töödelda esemeteks? Põhjen-dage vastust.

14. Plastmasside paremused.

Käsitletud plastmasside põhjal me võime veenduda, kui mitmes-kesised ja praktiliselt hinnatavad on plastmasside omadused. Plastmassid ühendavad tihti endas mitmesuguste ainete parimaid omadusi, mis teeb nad mitte ainult täisväärtuslikeks asendajateks, vaid ka asendamatuks paljude tehniliste ülesannete lahendamisel. Selles seisnebki plastmasside põhiline paremus võrreldes teiste ainete-ga.

Tõepoolest, näiteks teras on väga tugev, kuid tal on suur eri-

kaal, ta pole läbipaistev ega ole ka elektriisolaator. Puit on küllalt kerge materjal, kuid ta pole tugev ja mädaneb. Silikaatklaas on läbipaistev ja elektriisolaator, kuid ta on rabe jne.

Kaasaja tehnika areng esitab materjalidele väga mitmesuguseid ja suuri nõudeid.

Auto- ja lennukiehitus nõuab terase tugevusega ja väikese erikaaluga materjale, kergeid ja purunematuid klaase. Elektro- ja raadiotehniline tööstus nõuab häid elektriisolaatoreid. Masinaehituses vajatakse heade mehhaaniliste omadustega kergesti töödeldavaid materjale. Keemiatööstuses vajatakse tugevaid ja keemiliselt aktiivsete ainete suhtes vastupidavaid materjale. Elamuehitus nõuab kergeid, tugevaid, soojus- ja helikindlaid materjale. Igapäevase elu tarbeesemeteks on vaja ilusa välimusega materjale jne.

Kõiki neid keerukaid nõudmisi võib rahuldada plastmasside abil. Vaadeldud plastmasside seas me kohtasime materjale, mis olid tugevad ja ühtlasi ka kerged; läbipaistvad, kuid mitte rabadad; head elektriisolaatorid, milledega kaasnes veel teisi häid omadusi. Meile on tuntud keemiliselt palju vastupidavaid materjale kui kuld ja plaatina, materjale väga väikese ja, vastupidi, väga suure hõõrdumiskoeffitsiendiga jne.

Võimalused kõige erinevamate omadustega plastmasside saamiseks on ammendamatud, sest nende valmistamiseks vajalikke monomeere on väga palju. Nagu me nägime, on peale selle võimalik veel muuta plastmasside omadusi täiteainete lisamisega.

Tänapäeval on näiteks teada ülimalt kerged sünteetilised ained — vahtplastmassid. Neid saadakse plastmassi segu soojendamisel mingi ainega, mis laguneb gaaside eraldumisega (näiteks ammoniumkarbonaadiga). Soojendamisel tekkinud gaas vahustab pehmenenud plastmassi ning tardunult jääb seetõttu plastmassi suur hulk väikseid gaasiga täidetud poore. Niisugune plastmass võib olla sada korda kergem terasest, mitu korda kergem korgist ning ta osutub ka väga heaks soojust ja heli isoleerivaks materjaliks. Vahtplastmasse kasutatakse veetranspordis pääste- ja ülesõiduvahendite valmistamiseks; samuti aga ka kerge mööbli, elumajade vaheseinte jne. valmistamiseks. Peale selle kasutatakse vahtplastmasse veel lennuasjanduses, vaguniehituses jm.

Grafiidi või mõnede teiste ainete kasutamine täiteainena andis võimaluse saada soojusjuhtivaid plastmasse soojusvahetusaparatuuride valmistamiseks.

Plastmassid, millede täiteaineks kasutada klaaskiudu, osutuvad eriti tugevateks. Selle omaduse poolest ei jää nad maha terasest ja seepärast on hakatud neid kasutama autode, autobusside ja kaatrite kergete ning tugevate kerde valmistamiseks.

Tänapäeval avastatakse kõige ootamatuid plastmasside kasutamisalasid. Nii näiteks juurutatakse neid praegu arstiteaduses. Plastmassist valmistatakse hambaproteese, näo osade ja jäsemete proteese. Vigastatud veresoonte asemel on hakatud kasutama

plastmassist torusid, vigastatud kuulmekile asemel — kunstlikke kilesid. Õn materjale, milliseid tulevikus kasutatakse keerukate kirurgiliste operatsioonide juures õmbluste teostamiseks ning mis hiljem jäljetult imenduvad organismis.

Raske on ette näha, milliseid plastmasside liike veel avastatakse ja milliseid uusi tähtsaid rakendusalasid need leiavad igapäevases elus.

KÜSIMUSI JA ÜLESANDEID.

39. Nimetage plastmasse, mis on: a) tugevad ja kerged, b) läbipaistvad ja mittehaprad, c) keemiliselt kõige vastupidavamad, d) kõige kergemad, e) head elektriisolaatorid, f) suure hõõrdumiskoeffitsiendiga.

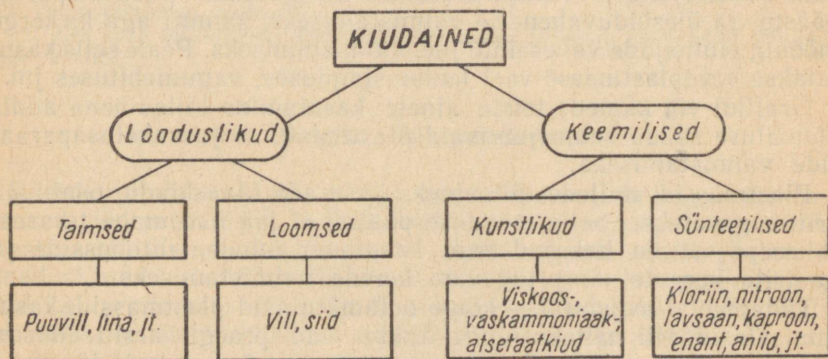
40. Nimetage plastmasse, mida kasutatakse: a) elektri- ja raadiotehnikas, b) keemia-aparaatide ehitamisel, c) masinaehituses, d) lennukiehituses, e) ehitustegevuses, f) igapäevases elus.

III peatükk.

SÜNTEETILISED KIUDAINED.

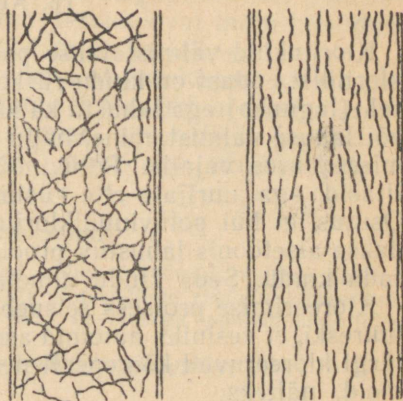
15. Kiudainete klassifikatsioon ja kiudainete ehitus.

Kõik kangaste valmistamiseks kasutatavad kiudained jaotatakse kahte rühma (joon. 7): looduslikud kiudained ja keemilised kiudained. Esimesse rühma kuuluvad kiudained, mida saadakse vahetult looduslikest kiulistest materjalidest, nagu puuvillast, linast, villast, siidist jne. Keemilised kiudained saadakse aga keemiliste meetodite abil ja need omakorda jaotatakse kahte alagruppi — kunstlikud kiudained ja sünteetilised kiudained. Kunstlikud kiudained saadakse looduslike kõrgmolekulaarsete ühendite (tselluloosi) keemilise töötlemise tulemusena, näiteks viskoos- ja atsetaatkiud. Sünteetilised kiudained saadakse kõrgmolekulaarsetest ühenditest (vaikudest), mis on saadud madalmolekulaarsete ainete sünteesil.



Joon. 7. Kiudainete klassifikatsioon.

Kiudude ehitust iseloomustab korrapärane ahelmolekulide asetus piki kiu telge (joon. 8). Niisuguse asetuse korral tekivad kius molekulide vahel suured külgetõmbejõud, mis põhjustavad kiu suure tugevuse. Mida suuremad on molekulid, seda suuremad on jõud, mis hoiavad neid üksteise ligi.



Joon. 8. Ahelmakromolekulide asetus; vasakul — korrapäratu; paremal — korrapärane, suunatud piki kiu telge.

Kiu saamine seisnebki esiteks selles, et saada suurte ahelmolekulidega aine ja teiseks selles, et saavutada nende korrapärane asetus piki kiu telge.

Kõrgmolekulaarsetes ühendites, mida kasutatakse nii kunstlike kui ka sünteetiliste kiudude tootmiseks, on molekulid asetatud korrapäratult. Et molekulid võiksid vabalt ümber asetuda ja võtta uue, korrapärase asetuse, peab nõrgendama molekulide vahelisi seoseid. Seda võib saavutada aine lahustamisega või sulatamisega. Vastavalt sellele on ka kaks keemiliste kiudude saamise viisi — ketramine lahusest ja ketramine sulanud olekust.

Lahusest ketramise viisiga me tutvusime viskooskiu tootmise juures (vt. õpik, lk. 152).

Sulanud olekust ketramise viis seisneb selles, et kõrgmolekulaarne aine surutakse läbi filjeeri ava. Moodustunud niidid jahutamisel tarduvad, mille järel juhatakse nad edasisele töötlemisele.

Juba aine läbiminekul filjeerist saavutatakse teatud korrapärane molekulide asetus. Täielikum molekulide orientatsioon piki telge saavutatakse aga kiu venitamisel, mida tavaliselt kasutatakse kiudude tootmise juures.

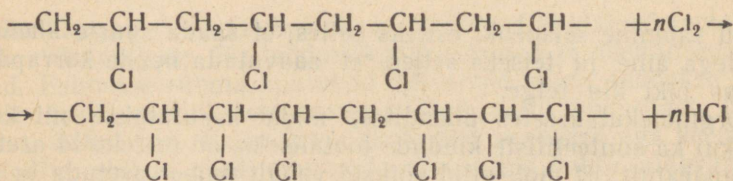
Kiudude tootmisel kasutatakse mõnikord neidsamu sünteetilisi vaike mis plastmasside tootmiselgi. Nii valmistatakse näiteks kiude polüstüroolist, polütetrafluoretüleenist ja teistest ainetest. Sellistel kiududel on põhiliselt neidsamad omadused mis vastavatel plastmassidelgi; nad on näiteks head elektriisolaatorid ja keemiliselt väga vastupidavad.

41. Mis iseloomustab kiudude ehitust?
42. Kuidas saavutatakse molekulide korrapärane asetus kiududes?
43. Jutustage kunstliku viskooskiu tootmisest.

16. Kloriinkiud.

Kloriinkiud valmistatakse polüvinüülkloriidi alusel. Polüvinüülkloriidist endast on kiudu raske saada, sest ta ei sula soojendamisel (laguneb) ega lahustu ka kättesaadavates lahustites. Sula aine või lahuse valmistamine, nagu eespool nägime, on aga kiu ketramise juures vajalik. Polüvinüülkloriidi hinnalised omadused püsitasid aga uurijate ette küsimuse leida temast kiu saamise viis. Osutus, et kui polüvinüülkloriidi täiendavalt kloreerida, siis saadakse atsetoonis lahustuv produkt ja saadud lahusest võib valmistada kiudu. Seda kiudu nimetatakse kloriiniks.

Kloreerimise protsess seisneb nagu süsivesinikkude kloreerimise juureski, et vesiniku aatomid asendatakse kloori aatomitega. Reegli järgi kloreeruvad kõigepealt need lülid, mis ei sisalda kloori aatomeid, näiteks:



Sõltuvalt reaktsiooni tingimustest kloreeritakse ahelmolekulides erinev lülide arv.

Selleks et saada kiudu, juhitakse kloreeritud polümeeri atsetoonlahus läbi filjeeri ning sealt edasi veega täidetud sadestusvanni. Seejuures atsetoon lahustub ning kloriin eraldub peenikeste kiududena. Saadud kiudu täiendavalt venitatakse, et molekulid orienteeruksid ning kiud muutuks tugevamaks. Venitamise juures kiud pikeneb 3—5 korda.

Kloriinkiud on keemiliselt väga vastupidav: temasse ei mõju mitte ainult tavalised happed ja leelised, vaid teatud aeg isegi mitte «kuningvesi». Ta ei põle, ei tursu vees, ei mädane ega koita. Saadud kiud laguneb soojendamisel ilma sulamata nii nagu polüvinüülkloriid. Lagunemisproduktide hulgas võib seejuures avastada mitte ainult kloorvesinikku, vaid ka kloori.

Kloriinist valmistatakse filtririiet hapete ja aluste jaoks, vaheseinu akumulatoorite ja teiste keemiliste aparaatide jaoks, transportöörlinte, isolatsioonmaterjale, riietust keemiatööstuses töötajatele, pesu jne.

Kloriinist filtrikangad on 6—8 korda vastupidavamad kui tava-

lised puuvillased kangad. Kloriinkiust tehtud kalapüügivõrgud ei muuda oma omadusi mitmeaastase eksploatatsiooni vältel, kuna puuvillased võrgud juba 4 nädala jooksul kaotavad poole oma tugevusest. Osutus, et kloriiniest pesu omab ravivat toimet: hõõrdumisel ta mõnevõrra elektriseerub (pesu selgapanemisel pimedas on märgata sädelemist), mis avaldab tervendavat mõju niisugustele haigustele, nagu reumatism, radikuliit ja teised.

Kloriiniil on ka puudusi. Põhiline nendest puudustest on kloriini väike soojusvastupidavus; soojendamisel 80—90°-ni kiud märgatavalt deformeerub, edasisel soojendamisel aga hakkab lagunema. Seepärast kloriiniest esemeid ei tohi keeta ega triikida kuuma triikrauaga.

KÜSIMUSI JA ÜLESANDEID.

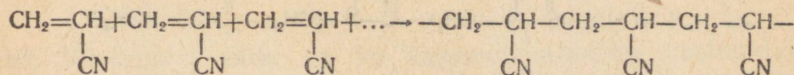
44. Koostage eespool toodud kloreeritud polüvinüülkloriidi ehituse skeemi põhjal tema struktuurvalem. Arvutage kloori protsendiline sisaldus kloreeritud polüvinüülkloriidis ja võrrelge seda kloori sisaldusega polüvinüülkloriidis (vt. lk. 18).

45. Millega selgitatakse kloriini suurt keemilist vastupidavust?

17. Nitroonkiud.

Nitroonkiudu toodetakse polüakrüülnitriilist.

Akrüülnitriili polümeriseerumine toimub nagu paljude teiste etüleenide derivaatide puhulgi kahekordse seose $C=C$ abil; kolmekordne seos $C\equiv N$ polümerisatsioonreaktsioonist osa ei võta:



Kiu ketramine (moodustumine) toimub tavaliselt polümeeri lahusest. Molekulide orienteerumiseks ja tugevuse suurendamiseks venitatakse saadud kiudu (soojendamisel) 8—12 korda.

Nitroonkiud on rohkem kui kaks korda tugevam villast, ta on palju vastupidavam soojusele kui kloriin, on valguskindel ega allu atmosfääri mõjudele. Nitroonkiul on küllalt suur keemiline vastupidavus, sealhulgas ka keskmise kontsentratsiooniga hapete ja aluste suhtes.

Nitroonkiud osutub väga hinnaliseks materjaliks autokatete põhiosa — koordriide valmistamisel¹, samuti aga ka filtririide, purjede, kõite ja mitmesuguste tehniliste toodete valmistamisel.

Eriti suurt rakendust leiab ta niisuguste laiatarbekaupade, nagu üliriided, laua-, voodi- ja ihupesu, kardinad jne. tootmisel, sest peale tugevuse ja vastupidavuse ilmastiku mõjude suhtes on ta veel pehme, kahune ja kõige enam teistest kiududest sarnaneb loodusliku villaga.

¹ Kangaid kasutatakse autokatete valmistamisel tugevuse suurendamiseks.

Nitrooni puuduseks on tema väike vastupidavus hõõrdumisele, mille tõttu ta pole sobiv näiteks sukkade valmistamiseks.

KÜSIMUSI JA ÜLESANDEID.

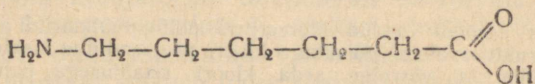
46. Kirjutage polüakrüülnitriili üldvalem.

47. Kirjeldage nitroonkiu omadusi ja nimetage tema peamised kasutamisalad.

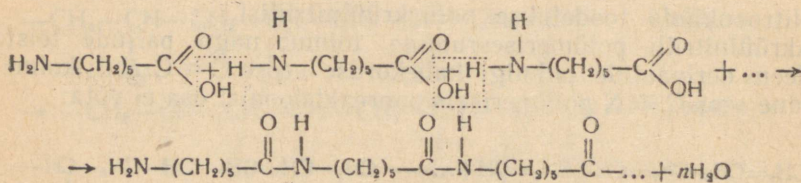
18. Kaproonkiud.

Sünteesilistest kiududest on kõige laialdasemalt tuntud kaproonkiud.

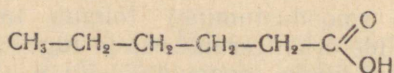
Kaproonkiudu saadakse amiinokaproonhappest¹:



Kuna molekuli otstel on vastupidiste omadustega funktsionaalsed rühmad — aluseline ja happeline, siis astuvad selle happe molekulid polükondensatsioonreaktsiooni²:



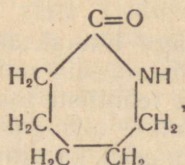
¹ Kaproonhape



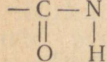
on küllastatud

ühealuseliste karboonhappete kuues liige.

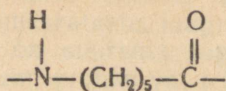
² Siin esitatakse kaprooni süntees lihtsustatult. Tegelikult kasutatakse monomeerina kaprolaktaami



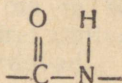
mille tsüklilised molekulid sünteesi protsessis veega hüdrolüüsuvad seose



See protsess toimub autoklaavis 250° juures. Protsessi tulemusena moodustub kõrgmolekulaarne kaproonvaik. Kaprooni molekulidel on ahelstruktuur ning nad sisaldavad kuni 200 amiinokaproonlüli:



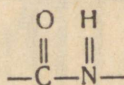
On kerge märgata, et amiinokaproonhappe molekulid reageerivad üksteisega niisamuti, nagu reageerivad amiinohapete molekulid polüpeptiidide moodustumisel (vt. õpik, lk. 166 ja siin lk. 13). Nagu polüpeptiidideski, on ka amiinokaproonhappe jäägid ühendatud omavahel amiidseostega



kuulub niinimetatud polüamiidkiudude rühma.

Amiidseose olemasolu tõttu on need kiud sarnased looduslike valkkiududega — villa ja siidiga. Polüamiidkiud, nagu valkkiudki, on suure mehhaanilise tugevusega; selles suhtes polüamiidkiud isegi märgatavalt ületavad looduslikke kiude.

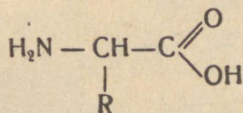
Sarnaselt valkainetega on polüamiidid (kaproon) vähe vastupidavad hapete suhtes: seose



kohal nad hüdrolüüsuvad.

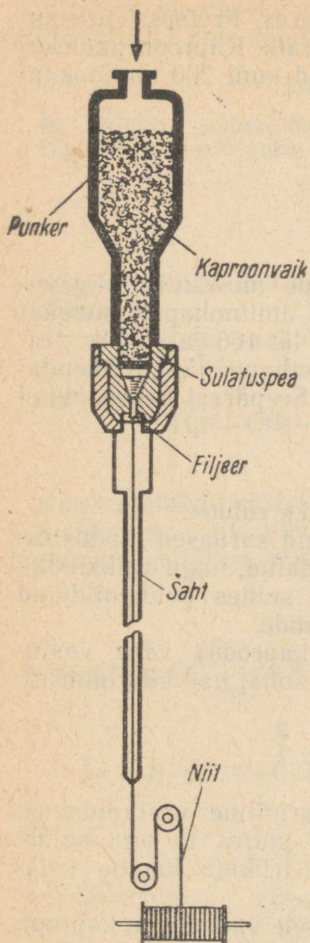
Võrdlemisi väike on ka kaprooni termiline vastupidavus: soojendamisel tema tugevus väheneb, 215° juures ta aga sulab, mispärast ei soovitata kaproonist esemeid triikida kuuma triikrauaga.

Vaatamata mõningate omaduste sarnasusele valkudega, kaproonmuidugi ei kuulu nende hulka. Kõik valgud koosnevad amiinohapetest, millistes amiinorühm ja karboksüülrühm asetsevad alati teineteisele väga lähedal ning mida võib väljendada üldvalemiga

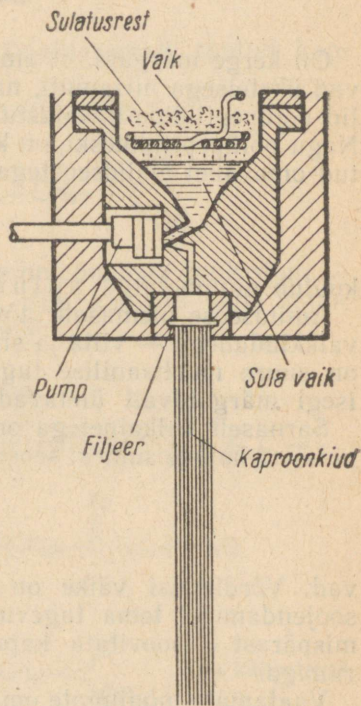


Amiinokaproonhappes need rühmad asetsevad võrdlemisi kaugel, olles eraldatud teineteisest viie CH₂ rühmaga; see võimaldabki saada ahelmolekuli ja ühtlasi ka kiu suure tugevuse.

Me kõik teame, kui laialdast kasutamist leiab tänapäeval kaproonkiud. Kaproonist plussid, sallid, sokid, sukad ja paljud teised esemed on meeldivad ning nad on saanud juba tavaliseks meie



Joon. 9. Kapronkiu saamise üldskeem.



Joon. 10. Sulatuspea ehituse skeem.



Joon. 11. Ketrusmasina sulatusrest: v a s a k u l — külgvaade; p a r e m a l — pealtvaade.

igapäevases elus. Viimasel ajal on hakatud kaproonist valmistama isegi suurepäraseid karusnahkseid tooteid. Kaproonist tehakse tugevat koordriiet autokatete valmistamiseks, langevarjuriid, väga tugevaid köisi ja kalapüügiriistu (sealhulgas ka õngenõore).

Kaproonvaiku kasutatakse samuti plastmassina mõningate masinaosade, nagu hammasrataste, laagriitudade jne. valmistamiseks, sest kaproonvaik on suurema tugevuse ja kulumiskindlusega kui vask, alumiinium, pronks või teised värvilised metallid.

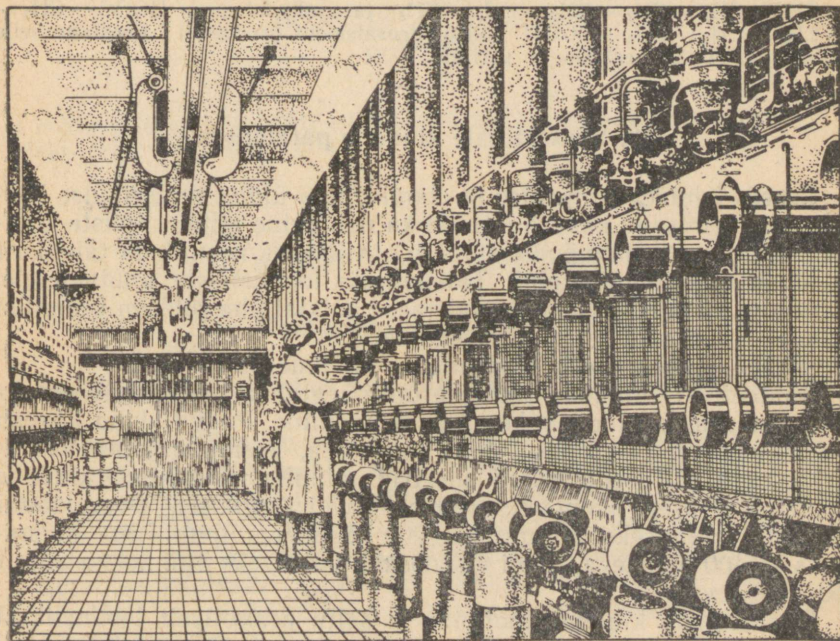
Kaproonkiu tootmises on kõige huvitavam ketramise protsess.

Erinevalt viskooskiust, kloriinist ja nitroonist ei moodustu kaproonkiud lahusest, vaid sulast polümeerist.

Kaproonniitide moodustumist on kerge jälgida katseliselt. Kui katseklaasis või keeduklaasis sulatada kaprooneseme tükke, kasta sulasse kaprooni klaaspulga ots ja seejärel tõmmata see sulast kaproonist välja, siis pulga järel venivad välja peened pikad kaproonniidid, mis õhu käes tarduvad.

Oma olemuselt samasugune protsess toimub ka kaproonkiu ketramisel tööstuses. Joonisel 9 on kujutatud kaproonkiu saamise üldskeem, joonistel 10 ja 11 on näidatud sulatuspea ehituse detailid ja ketrusmasina restid.

Peenendatud kaproonvaik suundub punkrist sulatamispeasse. Restil, mida soojendatakse kõrgemal temperatuuril keevate ainete



Joon. 12. Ketrusmasina üldvaade (joonisel on näha ketrusmasina alumine osa — šahtid ja poolid).

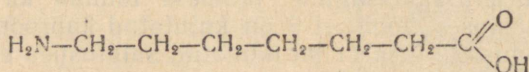
aurude abil, vaik sulab. Viskoosne sula vaik surutakse ketrusmasina pumba abil filjeeri, millest ta väljub peenikeste jugadena šahti, kuhu juhatakse külma õhku. Jahtudes sula vaik tardub peenikesteks niitideks. Need niidid väljuvad šahti alumisest osast ja keritakse suurtele silindrilistele rullidele — poolidele. Seejärel keeratakse niidid kokku kiududeks ja venitatakse erineva kiirusega pöörlevatel valtsidel. Joonisel 12 on näidatud ketrusmasina üldvaade.

KÜSIMUSI JA ÜLESANDEID.

48. Arvutage eespool toodud andmete põhjal kaprooni keskmine molekulaal.

49. Milles seisneb kaprooni ja valkude ehituse ja omaduste sarnasus ning erinevus?

50. Önantkiud, mis erineb kaproonist suurema valgus- ja soojusvastupidavuse poolest, saadakse amiinoönanthappe



polükondensatsiooni produktist. Koostage amiinoönanthappe polükondensatsiooni võrrand ja kirjutage moodustunud kõrgmolekulaarse aine struktuurvalem.

51. Aniidkiud (nailoon) saadakse heksametüleendiamiini $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ ja adipiinhappe $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ polükondensatsiooni produktist. Koostage selle polükondensatsioonireaktsiooni võrrand.

19. Sünteetiliste kiudude paremused.

Seoses tehnika arenemise ja elanikkonna üldise materiaalse heaolu paranemisega kasvab kiiresti ka nõudmine mitmesuguste kiudainete järele. Seda nõudmist ei ole võimalik rahuldada täielikult looduslike kiudainete abil. Täienduseks looduslikele kiudainetele, tihti aga ka nende asemel, toodetakse kõikjal üha rohkem keemilisi kiude — kunstlikke ja eriti sünteetilisi.

Milles seisnevad siis sünteetiliste kiudude paremused?

Sünteetiliste kiudude saamine on märgatavalt produktiivsem ja ökonoomsem kui looduslike kiudude saamine. Puuvillakiud kasvab näiteks kolme kuu jooksul 3—4 cm võrra, keemilisi kiude kedratakse aga kiirusega sajad meetrid minutis. Keemiliste kiudude tootmise suurest ökonoomsusest räägivad järgmised arvud: tonni puuvilla saamiseks kulutatakse 200 tööpäeva, tonni lina saamiseks — 400 tööpäeva, tonni viskooskiu saamiseks aga kokku ainult 50 tööpäeva.

Sünteetiliste kiudude tootmine ei sõltu praktiliselt looduslikest tingimustest. Et saada palju villa, on tarvis lammaste suuri karjamaid. Et kasvatada puuvilla, lina jne., on vaja viljakat maapinda. Naturaalsiidi saamiseks on vaja mooruspuude istandusi.

Kõikidel nendel juhtudel sõltub saagikus looduslikest tingimustest: põuast, vihmast, hilisest või varajasest kevadest, sügise ja külma saabumisest. Sünteetiliste kiudude tootmist võib aga organiseerida peaaegu igas kohas ja seda ei mõjuta ilmastiku tingimused.

Paljudel juhtudel on sünteetiliste kiudude omadused paremad kui looduslikel kiududel. Me nägime, et võib saada kiude, mis ei kõdune, ei koita, on vastupidavad hapete ja leeliste suhtes, on head elektriisolaatorid ja tugevamad kui looduslikud kiud. Kõik see tingib sünteetiliste kiudude laialdase kasutamise tehnikas ja elanikkonnale vajalike esemete tootmises. Paljudel juhtudel on aga sünteetilised kiud täiesti asendamatud ning aitavad kaasa tehnika edasisele progressile.

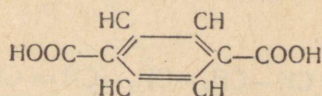
KÜSIMUSI JA ÜLESANDEID.

52. Nimetage kiude, mis on a) keemiliselt kõige vastupidavamad, b) väga tugevad, c) head elektriisolaatorid.

53. Selgitage, miks koordriide valmistamisel kasutatakse puuvilla asemel kaprooni.

54. Miks kalapüügivõrgud valmistatakse peamiselt sünteetilisest kiududest? Millistest nimelt?

55. Lavsaankiud, mida iseloomustab suur kuumuskindlus ja mittekortsuvus, saadakse tereftaalhappe



ja etüleenglükooli $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ polükondensatsiooni produktist. Kirjutage selle reaktsiooni võrrand.

IV peatükk.

SÜNTEETILISED KAUTSUKID.

20. Kautšukite omadused ja ehitus.

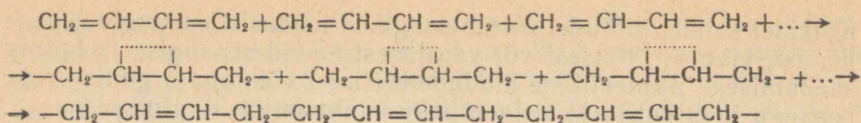
Kautšukitega tutvusime osaliselt juba orgaanilise keemia õppimisel.

Kautšukite tähtsaim omadus on nende suur elastsus, s. o. omadus muuta oma kuju mehhaanilise mõju (näiteks venitamise) tagajärjel ja seejärel kiiresti pöörduda oma lähteolekusse tagasi pärast selle mõju lakkamist. Kautšuki elastsus on tingitud tema ehitusest.

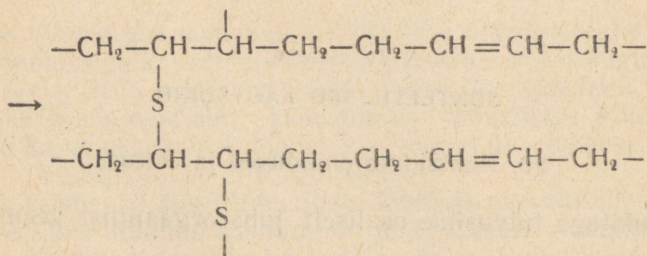
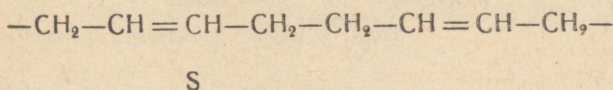
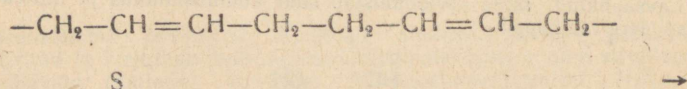
Tuletame meelde butadien- (divinüül-) kautšuki ehitust.

Butadienkautšuki saamiseks võetud lähteaine — butadieni (divinüüli) — molekulides on kaksikseosed, mistõttu aine võib polümeriseeruda¹:

¹ Tegelikult on kautšuki molekuli ehitus palju keerulisem, kui see on kujutatud antud skeemil.



Moodustunud kautšuki molekulidel on ahelstruktuur. Molekulid on tugevasti kõverdatud ja väliste jõudude mõjul võivad end ajada sirgu. Koormuse eemaldamisel molekulid loomuliku soojusliikumise tagajärjel võtavad tagasi oma endise asendi. Selleks et kautšuki molekulid venitamisel muudaks ainult oma kuju, kuid ei asetuks teineteise suhtes ümber, mis võib esile kutsuda toote purunemise, kautšuk vulkaniseeritakse. Kautšuki vulkaniseerimise põhiline meetod seisneb tema soojendamises väävliga. Soojendamisel «õmmeldakse» väävli aatomite abil kinni mõningates kohtades kautšuki molekulid, mille tulemusena moodustub kolmemõõtmelise struktuuriga molekul. Butadieenkautšuki põhjal võime vulkaniseerimise protsessi skemaatilisel kujutada ette järgmiselt:



KÜSIMUSI JA ÜLESANDEID.

56. Milles seisneb elastsuse ja plastilisuse erinevus?
57. Mis on ühist ja mis on erinevat kautšukite ja kiudude ehituses?

21. Isopreenkautšuk.

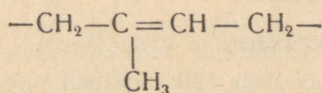
Enne kui asuda sünteetiliste kautšukite üksikasjalisemale vaatlemisele, teeme mõningad täiendused naturaalse (loodusliku) kautšuki kohta, millega hakkame edaspidi võrdlema teisi kautšukeid.

Naturaalse kautšuki kvalitatiivne ja kvantitatiivne analüüs näitab, et tema koostist võib väljendada lihtsaima valemiga C_5H_8 . Kui kautšukit soojendada, siis tema lagunemise produktides võib täheldada just niisuguse koostisega ainet. See on isopreen — küllastumata süsivesinik, mille molekulis $CH_2 = C - CH = CH_2$ on

$$\begin{array}{c} | \\ CH_3 \end{array}$$

kaks kahekordset seost ja mis erineb butadieenist ainult selle poolest, et tema molekulis on vesiniku aatomi asemel üks metüülrühm CH_3 .

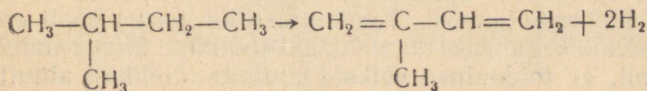
Seetõttu võib looduslikku kautšukit vaadelda polümeerina, mille üldvalem on $(C_5H_8)_n$ ja elementaarlüli



Naturaalsel kautšukil on väga suur elastsus, mida ei ületa senini ükski sünteetiline kautšuk, mistõttu ta osutub väga hinnaliseks materjaliks autode ja lennukite rattakummide valmistamisel.

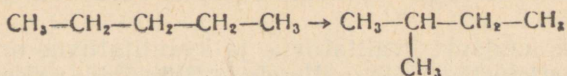
Liikumise ajal mõjub rattakummidele korduv deformatsioon — kokkusurumine, venitamine jm., mis kutsub kautšukis esile pideva molekulidevahelise hõõrdumise, mille tagajärjel kautšuk soojeneb ja järk-järgult kaotab oma omadused. Mida suurem on kautšuki elastsus, seda kergemini allub ta niisugusele deformatsioonile, seda väiksem on temperatuuri tõus temas ja seda pikema tööperioodiga on rattakummid. Seepärast kasutataksegi senini naturaalsel kautšukil kui kõige elastsemat materjali rattakummide tootmiseks, eriti raskekaaluliste ja kiiresti liikuvate masinate jaoks.

Kuna naturaalse kautšuki ressursid on piiratud, siis püüavad teadlased saada naturaalse kautšuki sarnast ainet sünteetilisel teel. Eriti tähtis oli välja töötada isopreeni enda saamise ökonoomne meetod. Tänapäeval saadakse isopreeni naftagaasidest eraldatud isopentaani katalüütilisel dehüdreerimisel:



Isopreeni polümeriseerumisel võib saada isopreenkautšukit.

Isopreeni saamisel võib lähteainena kasutada ka pentaani $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$, sest soojendamisel muutub ta vastavate katalüsaatorite juuresolekul isopentaaniks:



Isopreenkautšukil on ka omad puudused. Ta on vähe vastupidav lahustite — bensiini ja petrooleumi suhtes, mis lahustavad teda (kumm tursub nendes). Madalatel temperatuuridel kaotab isopreenkautšuk elastsuse.

Tänapäeva tehnika esitab nii erinevad ja sealjuures kõrged nõuded kautšukist valmistatud toodetele, et ühe universaalse kautšuki loomine, mis ühendaks endas kõik tarvilikud omadused, nagu suur elastsus, külma- ja kuumakindlus, vastupidavus lahusti suhtes, kulumiskindlus jne., oleks võimatu. Seepärast sünteetatakse tööstuses tänapäeval mitmesuguseid kautšukite liike, millistest igaühel on omad spetsiifilised omadused vastavalt nendele nõuetele, mis temale esitatakse.

KÜSIMUSI JA ÜLESANDEID.

58. Kuidas praktiliselt avastada küllastumatuid süsivesinikke kautšuki lagunemisproduktides?

59. Mispärast kautšuk vedelates süsivesinikkudes lahustub, kumm aga ainult tursub?

60. Kirjutage isopreeni polümeriseerumise võrrand analoogiliselt butadieeni polümeriseerumise võrrandile ja andke isopreenkautšuki vulkaniseerimise skeem.

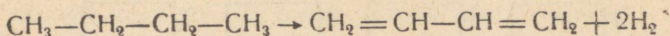
61. Millega selgitada, et raskekaaluliste ja kiirestiliikuvate masinate kumide valmistamisel kasutatakse ka tänapäeval naturaalselt kautšukit (segus sünteetilisega)?

22. Butadieenkautšuk.

Butadieenkautšuk on sünteetiliste kautšukite vanim ja peamine esindaja. Butadieenkautšuki tootmise tööstuslik meetod on välja töötatud akadeemik S. V. Lebedevi poolt. Selle meetodi järgi saadakse etüülalkoholist butadieen, mis polümeriseerub seejärel naatriumi juuresolekul kautšukiks. Butadieenkautšukit peetakse kautšukiks selle sõna kõige laiemas mõttes ja teda kasutatakse väga mitmesuguste esemete, nagu autokummide, kummiriidetuse, kinnaste, kaabliväliskestade, kummitehniliste toodete, mänguasjade jne. valmistamiseks.

Butadieenkautšuki tootmisel kulutatakse ära väga palju etüülalkoholi; kuni viimase ajani saadi aga piiritust peamiselt teravilja ja kartuli ümbertöötamisel. Kommunistliku partei poolt on püstitatud ülesanne organiseerida kautšuki tootmine ümber uutele toorainetele nii, et toiduained võiksid kuuluda täielikult ainult toidu-

ainetetööstusele. Rikkalikuks toorainete allikaks kautšuki sünteesil osutusid nafta lahkgasid. Nendes gaasides sisalduvat butaani võib katalüütilise dehüdreerimise teel (teatud metalloksüüdide juuresolekul) muuta butadieeniks:



Selle meetodi järgi hakatakse lähemal ajal tootma butadieeni Sumgai sünteetilise kautšuki tehases Aserbaidžaanis.

Tänapäeval kasutatakse aga ka butadieeni polümeriseerumise uut meetodit ilma metallilise naatriumi osavõtuta, nõndanimetatud emulsioon-polümerisatsiooni. Selle olemust vaatleme butadienstüroolkautšuki käsitlemisel.

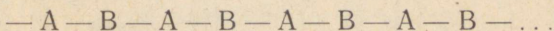
KÜSIMUSI JA ÜLESANDEID.

62. Kirjutage järgmiste reaktsioonide võrrandid: $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \rightarrow (-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n$. Millistes tingimustes kuigeb iga reaktsioon?

63. Kloropreeni ($\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$) polümeriseerumisel saadakse kloropreenikautšuk, mis on väga vastupidav valguse, soojuste ja lahustite suhtes. Koostage kloropreeni polümeriseerumise võrrand ja kirjutage tema struktuurivalem.

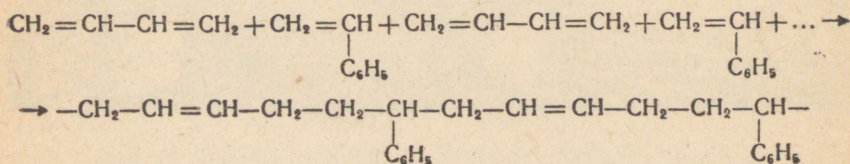
23. Butadieenstüroolkautšuk.

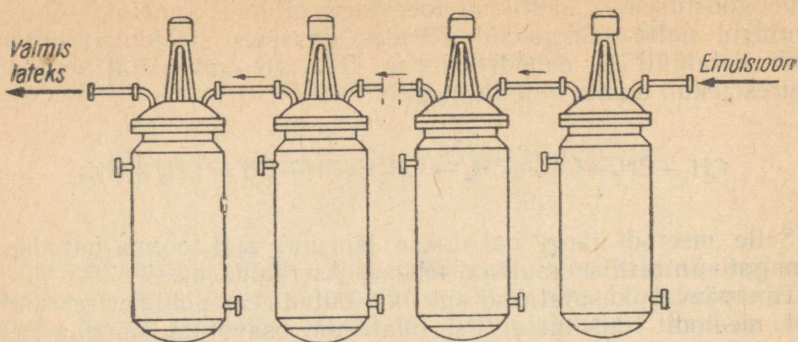
Tänapäeval leiavad sünteetiliste materjalide tootmisel polümeeride kõrval üha rohkem ja rohkem kasutamist kopolümeerid. Kopolümeerid on kõrgmolekulaarsed ained, mis saadakse kahe või enama erineva monomeeri samaaegsel polümeriseerumisel. Kui kopolümeer moodustub kahest monomeerist, siis, tähistanud need tähtedega A ja B, võib kopolümeeri makromolekuli ehitust väljendada järgmise skeemi abil:



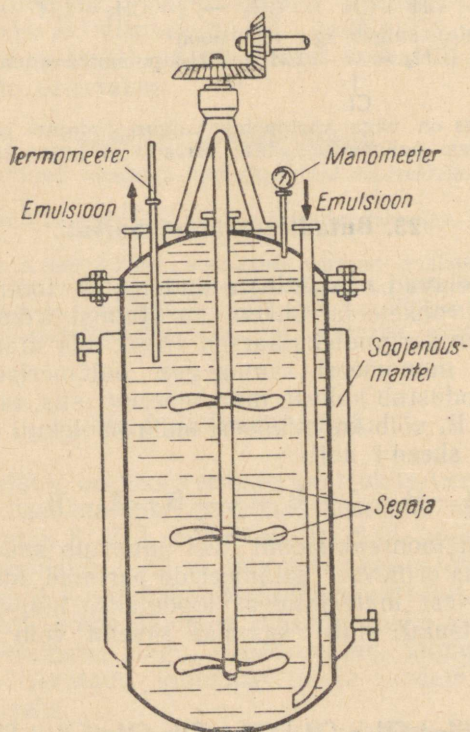
Kopolümerisatsioonreaktsiooni teel õnnestub saada aineid, mis ühendavad endas erinevate polümeeride parimad omadused.

Kopolümeerist materjalidest toodetakse kõige rohkem butadienstüroolkautšukit, mille saamise skeemi võib ette kujutada järgmisel kujul:





Joon. 13. Emulsiioonpolümerisatsiooni polümerisaatorite patarei



Joon. 14. Polümerisaatori ehituse skeem.

Stüroollülide olemasolu kopolümeeri ahelas põhjustab kautšuki suure mehhaanilise tugevuse, võrreldes butadieenkautšukiga, ja suurema kulumiskindluse kui naturaalsel kautšukil.

Butadiienstüroolkautšuki tugevus võimaldab valmistada temast transportöörliinte ja mitmesuguseid teisi tehnilisi tooteid; kulumiskindlus on aga väga vajalik autokummide valmistamisel.

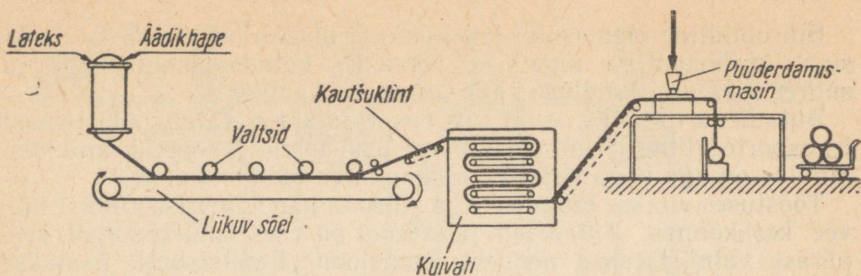
Tööstuses viiakse butadieeni ja stürooli kopolümeriseerumist läbi vee keskkonnas. Butadien ja stürool on vees lahustumatud, seepärast valmistatakse nendest emulsioon. Emulsioonile lisatakse reaktsiooni katalüsaator ja stabiliseerivad ained, mis takistavad emulsiooni kihistumist.

Emulsioon surutakse pidevalt pumba abil järjestikku ühendatud polümerisaatorite patareisse (joon. 13). Polümerisaatori ehituse skeem on esitatud eraldi joonisel 14. Polümerisaatoril on segaja emulsiooni pidevaks segamiseks, termomeeter polümerisatsiooni temperatuuri kontrollimiseks ja manomeeter rõhu jälgimiseks aparatis. Väljastpoolt on polümerisaator ümbritsetud veesärgiga, mis võimaldab soojendada emulsiooni reaktsiooni alguses ja hiljem seda jahutada. Patareisse on ühendatud kuni 12 sellist polümerisaatorit (joonisel on toodud 4), ruumalaga igaüks kuni 20 m³. Polümerisaatorite patarei üldpilt on esitatud joonisel 15.

Emulsiooni läbiminekul polümerisaatoritest astub kuni 60% butadieeni ja stürooli reaktsiooni. Kopolümeerikautšuk moodustub algul samuti emulsioonina — lateksina, mis väliselt mõnevõrra sarnaneb piimaga. Reageerimata monomeerid eraldatakse ja suunatakse uuesti kopolümerisatsiooni. Lateks töödeldakse äädikhappega, mille



Joon. 15. Butadiienstüroolkautšuki tehase polümerisatsioonisaal.



Joon. 16. Kautšuki eraldamine linteraldusmasinal.

toimel ta koaguleerub ning mis siis suunatakse linteraldusmasi- nasse, kus toimub kautšuki eraldumine vedelikust.

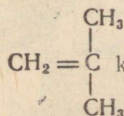
Linteraldusmasin (joon. 16) kujutab endast trumlitel pöörlevat metallist linti, milles on palju avasid ja mis meenutab liikuvat sõela. Kui koaguleerunud lateks satub sellele sõelale, voolab vesi läbi sõela alla, polümeer aga vormitakse valtside abil lindiks. Sõelalt juhitakse kautšukilint kuivatisse, kus see kuivatatakse vastasuunas liikuva kuuma õhuga. Kleepuvuse kõrvaldamiseks puuderdatakse lint talgiga ja keritakse siis rullidesse. Kautšukirullid suunatakse aga juba toodete valmistamiseks tööstustesse.

Polümerisatsiooni emulsioonmeetodil kui pideval ja tehniliselt küllaltki lihtsal meetodil on suured eelised, võrreldes nõndanimetatud polümerisatsiooni massimeetodiga (kui monomeer võetakse puhtal kujul, lahustamata), millega me tutvusime butadieen-kautšuki õppimisel (vt. õpik, lk. 63).

Polümerisatsiooni emulsioonmeetodit kasutatakse tänapäeval laialdaselt mitmesuguste kautšukiliikide tööstuslikul sünteesil.

KÜSIMUSI JA ÜLESANDEID.

64. Kirjutage butadieenstüroolkautšuki struktuurvalemi.
65. Näidake butadieenstüroolkautšuki tootmise põhistaadiumid.
66. Milles seisneb polümerisatsiooni emulsioonmeetodi ja polümerisatsiooni massimeetodi vaheline erinevus?
67. Butadieeni ja akrüülnitriili kopolümerisatsioonil saadakse butadieennitriilkautšuk, mida iseloomustab suur vastupidavus lahustite, nagu bensiini, petrooleumi ja teiste süsivesinike suhtes. Koostage butadieeni ja akrüülnitriili kopolümerisatsiooni võrrand ja kirjutage butadieennitriilkautšuki struktuurvalemi.



68. Isopreeni ja isobutüleeniga $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)_2$ kopolümerisatsioonil saadakse butüül-

kautšuk, mida iseloomustab suur keemiline vastupidavus ja gaaside mitteläbilaskvus. Koostage selle kautšuki saamise reaktsiooni võrrand.

24. Silikoonkautšuk.

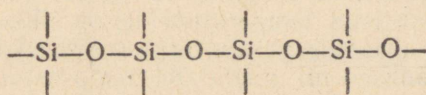
See kautšuki liik saadakse räni sisaldavatest orgaanilistest ainetest, nõndanimetatud räniorgaanilistest ühenditest. Sarnaselt süsinikule, mis moodustab kogu looma- ja taimeriigi aluse, on räni — süsiniku analoog — mineraalide ja kivimite põhielemendiks.

Nii nagu süsinikki on ka räni võimeline moodustama kõrgmolekulaarseid ühendeid. Tõepoolest, niisugusteks ühenditeks on ränidioksüüd ja looduslikud silikaadid — ränihappe soolad.

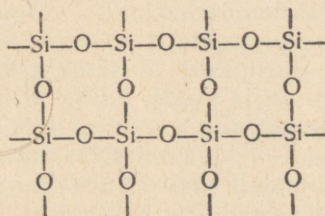
Põhiline erinevus süsiniku ja räni kõrgmolekulaarsete ühendite ehituses seisneb selles, et süsiniku aatomid on makromolekulides

seotud vahetult üksteisega $\begin{array}{ccccccc} & | & | & | & | & | & \\ - & C & - & C & - & C & - & C & - & C & - \\ & | & | & | & | & | & \end{array}$, räni aato-

mid on aga seotud hapniku aatomite kaudu:



Ränidioksüüdil, mille koostist me väljendame valemiga SiO_2 , on tegelikult järgmine ehitus:

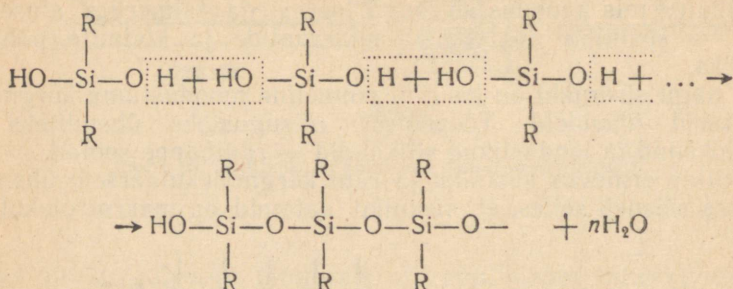


Teades ränidioksüüdi ehitust, on ka mõistetav, miks ta nii järsult erineb oma omaduste poolest süsinikdioksüüdist $-CO_2$, mille molekulid koosnevad kolmest aatomist (ränidioksüüd on tahke aine, mis sulab väga raskesti; süsinikdioksüüd on gaasiline aine).

Silikoonkautšuk ühendab endas süsiniku ja räni kõrgmolekulaarsete ühendite ehituse. Silikoonkautšukit saadakse räniorgaanilisest ühendist, mille üldvalem on

$\begin{array}{c} R \\ | \\ HO - Si - OH \\ | \\ R \end{array}$, kus R on süsi-

vesinik-radikaal, näiteks $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$. Niisuguse üldvalemiga räniorgaanilistel ühenditel on molekulis kaks funktsionaalset rühma, mistõttu nad võivad astuda polükondensatsioonreaktsiooni:



Polükondensatsioonreaktsiooni tulemusena tekib ahelstruktuuriga kõrgmolekulaarne ühend, millel on orgaaniliste polümeeride elastsus ja anorgaaniliste kõrgmolekulaarsete ainete suur soojusvastupidavus. Tavalistel temperatuuridel on silikoonkautšuk väiksema tugevuse ja elastsusega kui orgaanilised kautšukid, kuid ta säilitab need omadused nii madalatel temperatuuridel kuni miinus 70°C kui ka kõrgetel temperatuuridel kuni pluss 400°C ; 250°C juures võib teda aga kasutada pikemat aega. Niisuguseid omadusi ei ole puhtorgaanilistel kautšukitel.

Silikoonkautšukit kasutatakse seepärast nende kummitoodete, katete ja elektriisolatsioonmaterjalide valmistamiseks, milliseid kasutatakse madalate ja kõrgete temperatuuride tingimuses.

Räniorgaanilistest ühenditest ei sünteesita mitte ainult kautšukit, vaid ka plastmasse ja kiude, milliseid kasutatakse seal, kus teised sünteetilised materjalid osutuvad temperatuuri tingimuste tõttu mittekõlblikeks. Räniorgaanilistest ühenditest valmistatakse veel määrdeaineid, mis säilitavad erinevalt naftast saadud õlidest vajaliku viskoossuse ka troopilise kuumuse ja arktika tingimustes.

Räniorgaanilisi ühendeid kasutatakse laialdaselt esemete katmiseks õhukeste veekindlate kiledega. Niisugused silmale nähtamatud kiled kaitsuvad hästi metallesemid korrodeerumise eest, tagavad raamatute ja käsikirjade hea säilitavuse, teevad riided ja naha veekindlaks, kusjuures nende õhuläbilaskvus säilib jne.

Räniorgaaniliste ühendite põhjal näeme, et orgaaniliste ja anorgaaniliste ainete omaduste ühildamine viib uute omaduste tekkimisele, eelkõige aga suurele vastupidavusele soojendamise suhtes. Ületades tavalised ained kõikide näitajate poolest, ei suutnud sünteetilised ained senini võistelda metallidega ainult ühe omaduse — nende termilise vastupidavuse poolest. Kuna aga räniorgaanilised ained ületavad soojusvastupidavuse poolest orgaanilised ained, siis lähenevad nad mõnevõrra selles suhtes metalli-

dele. Võib loota, et orgaaniliste ja anorgaaniliste ainete edasisel ühildamisel koos teiste elementide, nagu boori, fosfori, arseeni, mitmesuguste metallide jne. sisseviimisega kõrgmolekulaarsetesse ainetesse õnnestub ületada praeguste polümeeride ainuke puudus — väike termiline vastupidavus. Sel juhul laienevad sünteetiliste ainete rakendusala veelgi ja looduslike materjalide asendamise toimub intensiivsemalt.

KÜSIMUSI JA ÜLESANDEID.

69. Millega on selgitatav silikoonkautšuki suur termiline vastupidavus?

70. Räniorgaanilistest ühenditest üldvalemiga $\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{HO}-\text{Si}-\text{OH} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ saadakse

kolmemõõtmelise struktuuriga plastmass. Koostage polükondensatsioonreaktsiooni võrrand, mille tulemusena tekib selline aine.

25. Sünteetiliste materjalide tootmise areng.

Õppides tundma sünteetilisi kõrgmolekulaarseid aineid (polümeere) ja nendest saadud materjale, võisime veenduda, kui tugevasti kasvab nende osatähtsus kaasaja tööstuses, põllumajanduses, transpordis ja sideasjanduses, kultuurivaldkonnas ja igapäevases elus.

Sünteetiliste materjalide tööstus areneb kiiresti. Plastmasside maailmatoodang moodustas 1945. a. 500 tuhat tonni, 1957. a. kasvab see aga kuni 4100 tuhande tonnini, s. o. suurenes rohkem kui 8 korda. Keemiliste kiudainete tootmine tõusis 1930. aastal toodetud 207 tuhandelt tonnilt 2700 tuhande tonnini, s. o. suurenes 13 korda. Võib oletada, et 15—20 aasta pärast sünteetiliste materjalide maailmatoodang saavutab metallitoodangu taseme.

Revolutsiooniaelses Venemaal faktiliselt ei olnud keemiatööstust. Nõukogude võimu aastail loodi NSV Liidus võimas ja eesrindlik keemiatööstus. Keemiatööstuse kasvu tempolt me ületame praegu kõik kapitalistlikud maad, mahult on meil aga USA järel teine koht maailmas. Kuid me jääme maha mõnedest kapitalistlikest maadest kunstlike ja sünteetiliste kiudainete, plastmasside ja mitmesuguste sünteetiliste materjalide tootmises. Kommunistliku Partei poolt on võetud 1959.—1965. aastateks vastu keemiatööstuse, eriti aga sünteetiliste materjalide ja nendest valmistatud produktiooni tootmise kiirendamise programm. Selle programmi täitmise korral teeb NSV Liit suure hüppe polümeeride tootmise ning kasutamise alal, ületades kaugelt kõik teised maad ja saavutades taseme, mis on Ameerika Ühendriikidel.

Et sünteetiliste materjalide tootmine võiks kiiresti areneda, peab olema küllaldaselt toorainet. Mis võiks olla tooraineks kõrgmolekulaarsete ainete sünteesil?

Pöördume meile tuttavate näidete juurde. Polüetüleen tootmiseks on vaja etüleeni; polükloorvinüüli võib saada atsetüleenist ja etüleenist; et saada polüstürooli, on tarvis bensooli ja etüleeni; fenool-formaldehüüdplastmasside tootmiseks kasutatakse fenooli ja formaldehüüdi; kaprooni saadakse lähtudes fenoolist; kautšukite saamiseks on tarvis butaani, isopentaani jne.

Kust võib saada kõiki neid madalmolekulaarseid aineid? Paljude polümeeride tootmiseks vajaliku etüleeni allikaks on nafta ümbertöötamise ja söe koksistamise gaasid; atsetüleen allikas on praegu kaltsiumkarbiid, edaspidi aga looduslikus gaasis sisalduv metaan; formaldehüüdi võib saada metaani oksüdeerumisel; bensooli ja fenooli saame naftast ja kivisöest; butaani ja isopentaani võib saada nafta lahkgaasidest ja nafta ümbertöötamise gaasidest jne.

Kui vaadelda edasi, millistest ainetest saab sünteesida teisi polümeere, siis näeme, et sünteetiliste materjalide tootmisel on põhilisteks tooraineteks looduslikud ja nafta lahkgaasid, nafta ümbertöötamise ja kivisöe koksistamise saadused — need on toorainete liigid, millede varud meie maal on väga suured.

Looduslik gaas ja nafta lahkgaasid kujutavad endast kõige odavamat toorainete allikat. Senini on neid kasutatud aga väga vähe keemiliseks ümbertöötamiseks. Praegu pühendatakse suurt tähelepanu keemilise sünteesi arengule loodusliku gaasi ja nafta lahkgaaside baasil.

Seitse aastaku plaanis ettenähtud naftatoodangu kahekordistamine ja söetoodangu koksistamise suurendamine 59—65% võrra aitab samuti kaasa polümeeride tootmiseks vajaliku tooraine saamisele.

Sünteetiliste materjalide tööstuse edukaks arenguks on vaja peale toorainete baasi olemasolu veel keemiatööstuse, masinaehituse ja teiste tootmisharude kõrge arengutase.

Keemiatööstus peab varustama sünteetiliste materjalide tööstust monomeeridega, hapetega, alustega, klooriga, plastifikaatoritega, katalüsaatoritega, initsiaatoritega jne. Masinaehitus ja teised tööstusettevõtted peavad andma mitmesuguseid aparatuure, masinaid, kontrollmööteriistu jne.

Olles teatud sõltuvuses teiste tootmisharude arengu tasemest, mõjutab sünteetiliste materjalide tööstus omakorda ka nende tootmisharude arenemist, esitades kindlad nõudmised nende toodangule ja varustades neid uute sünteetiliste materjalidega.

Arvestades sünteetiliste materjalide tööstuse põhilisi toorainete allikaid ja sünteetiliste materjalide tööstuse seost teiste tootmisharudega, nähakse polümeeride tootmiseks ette uute tehaste ehitamist nafta ümbertöötamise tehaste rajoonidesse ja rajoonidesse, kus keemiatööstus on hästi arenenud.

Süntetiliste materjalide tootmise ja üldse keemiatööstuse arendamise grandioossed plaanid nõuavad suure hulga hästi ettevalmistatud keemikute kaadri juurdevoolu. Leninlik komsomol, kes on ilmutanud rohkem kui kord suurt initsiatiivi meie maa ees seisvate uute ülesannete lahendamisel ja kes on kirjutanud palju kuulsaid lehekülgi meie rahva töövõitude ajalukku, võttis keemia, nafta ja gaasitööstuse ettevõtete ehitamise oma šefluse alla. See tähendab, et tuhanded ja tuhanded komsomoli kasvandikud — noormehed ja tütarlapsed — suunavad aastast aastasse siia oma jõude. Edukaks tööks kaasaegses keemiatööstuses on vaja sügavaid ja mitmekülgseid teadmisi. Keskkooli lõpetajate ees avanevad laialdased perspektiivid loominguliseks tööks keemiatööstuses, eriti aga süntetiliste materjalide tööstuses, millele pühendatakse praegu suurt tähelepanu partei ja valitsuse poolt.

XIX sajandit nimetati auru ja elektrienergia sajandiks. Käesolevat sajandit, milles me elame, nimetatakse aga polümeeride ja aatomienergia sajandiks.

LABORATOORSED TÖÖD.

Polümeeride üldised omadused.

1. **Soojendamise toime.** Soojendage portselankausis või asbestvõrgul mõnede polümeeride, näiteks polüetüleeni, polüvinüülkloriidi, orgaanilise klaasi, fenool-formaldehüüdplastmassi või kummi tükikesi. Puudutades neid soojendamise ajal klaaspulga või pिरuga, võime veenduda, et ühed neist kuumutamisel järk-järgult pehmenevad, muutudes viskoosseiks, teised aga ei pehmene, vaid kõrgemal temperatuuril lagunevad.

Kirjutage üles muudatused, mis toimuvad iga võetud polümeeri-ga. Mida võib öelda nende polümeeride struktuuri kohta?

2. **Lahustite toime.**¹ Valage katseklaasidesse järgmisi lahusteid: bensooli, bensiini, atsetooni, diklooretaani ja süsiniktetrakloriidi. Iga lahustit valage kahte erinevasse katseklaasi, kummassegi 2—3 ml. Seejärel pange nendesse lahustitesse peenendatud kujul (graanulid, terakesed, viilmed jm.) natuke polümeere. Ühte bensooli sisaldavasse katseklaasi pange polüetüleeni, teise sama lahustit sisaldavasse katseklaasi aga polüstürooli; ühte bensiiniga katseklaasi pange kummit, teise aga fenool-formaldehüüdplastmassi; atsetooniga katseklaasidesse pange orgaanilist klaasi ja kummit; diklooretaaniga katseklaasidesse polüstürooli ja orgaanilist klaasi jne. Loksutades aeg-ajalt katseklaaside sisu, jälgige 10—15 minuti jooksul ühtede polümeeride lahustumist (polümeeri hulk väheneb ja moodustub viskoosne lahus), teiste polümeeride tursumist ning kolmandate mittelahustumist. Soojendage neid katseklaase, millistes muudatusi ei märgatud, ja vaadeldge, kas soojendamise korral toimub muudatusi või mitte.

Märkige vihikusse, missugused muudatused toimuvad iga polümeeri-ga vastavate lahustite toimel.

Kuidas antud polümeeride käitumine on seotud nende struktuuriga?

Polüetüleen.

3. **Erikaal.** Asetage polüetüleeni proov (graanulid, kile, tükikesed, plaadikesed, pudelikork jne.) veega täidetud klaasi. Vaadeldge, kas polüetüleen ujub veepinnal.

4. **Elektrijuhtivus.** Asetage polüetüleenkile või -plaadi vastu, sel-

¹ Opetaja võib katsed jaotada ka õpilaste vahel laiali.

lest mõlemale poole, vooluallikast väljuvad elektroodid, milledega on veel järjestikku lülitatud elektrilamp. Võrdluseks sooritage sama katse metallesemega.

Kas polüetüleen juhib elektrit?

5. Soojendamise toime. Soojendage polüetüleeni proovi nõrgalt piirituslambi või gaasipõleti leegi kohal. Jälgige polümeeri järkjärgulist pehmenemist ning seejärel tema sulamist. Klaas- või puupulga abil muutke pehmenenud polüetüleenitüki kuju ja laske tal siis jahtuda. Proovige polüetüleenitüki kuju muuta tavalise temperatuuri juures.

Missugune polüetüleeni omadus põhineb vaadeldud nähtustel? Missugustel tingimustel see omadus ilmneb? Missugune praktiline tähtsus on sellel omadusel?

6. Polüetüleeni «keevitamine». Asetage ühe polüetüleenikile äär teisele, katke kiled paberilehega ning tõmmake kuumutatud klaaspulgaga mõned korrad mööda paberit kohalt, kus kiled teineteist katavad.

Mis toimus kiledega? Kontrollige saadud liite tugevust.

7. Põlemine. Põletage piirituslambi või gaasipõleti leegis natuke polüetüleeni. Pöörake tähelepanu sellele, kas polüetüleen põleb kiiresti, kas ta põleb väljaspool leeki, missugune on polüetüleeni leegi värvus, kas põlemisel eraldub tahma.

Kirjutage vaatluste tulemused vihikusse.

8. Polüetüleeni toime broomvesse ja kaaliumpermanganaadi lahusesse. Asetage broomvett ja kaaliumpermanganaadi lahust sisaldavatesse katseklaasidesse polüetüleeni graanuleid või selle väikseid tükikesi. Vaadeldge, kas lahuste värvus muutub.

Võrrelge etüleeni ja polüetüleeni toimet broomvesse ja hapendajasse. Kas polüetüleen kuulub küllastumata ühendite hulka või mitte?

9. Hapete ja leeliste toime. Asetage kontsentreeritud väävelhappe, lämmastikhappe ja leelise lahust sisaldavatesse katseklaasidesse polüetüleeni peenendatud tükikesi. Vaadeldge, kas need lahused toimivad polüetüleenisse. Soojendage seejärel väävelhapet ja polüetüleeni sisaldavat katseklaasi keemilise reaktsiooni alguseni.

Kas polüetüleen reageerib hapete ja leelistega tavalisel temperatuuril? Missugused muutused toimuvad polüetüleeniga hapete toimel, kui neid soojendada? Missuguse järelduse võib teha polüetüleeni keemiliste omaduste kohta sooritatud katsete põhjal?

Polüvinüülkloriid.

10. Erikaal. Asetage polüvinüülkloriidi (viniplasti või plasti-kaadi) tükid vette.

Kas antud polümeer on veest kergem või raskem?

11. Põlemine. Põletage väike tükk polüvinüülkloriidi (kilet, elektriisolatsiooni jne.) ning vaadeldge põlemise iseloomu. Seejärel eemaldage põlev proov leegist. Korra katset veel kord.

Mis kaasneb polüvinüülkloriidi põlemisega? Kas polüvinüülkloriid põleb väljaspool leeki?

12. Soojendamise toime. Soojendage nõrgalt katseklaasis või portselankaasis polüvinüülkloriidi tükke (kõige sobivam on viniplast, kuna ta on kõige kõvem). Kontrollige klaaspulga abil, kas soojendamisel polümeer pehmeneb ning kas tema kuju on võimalik muuta. Soojendage seejärel polümeeri tugevamini, kuni ta hakkab lagunema. Eralduvate gaasitaoliste lagunemisproduktide juurde asetage niiske lakmuspaber ja seejärel ammoniaagi lahusega niisutatud klaaspulk. Vaadeldge toimuvaid nähtusi.

Kas polüvinüülkloriidil on termoplastilisi omadusi? Missuguse aine te tõestasite polüvinüülkloriidi lagunemisel.

Katse teisen d. Soojendage polüvinüülkloriidi tükke katseklaasis, mis on suletud korgiga ja millest läheb läbi gaasijuhtetoru. Eralduvad gaasitaolised lagunemisproduktid juhtige katseklaasi, milles on natuke vett. Saadud vesilahusele valage juurde mõni tilk hõbenitraadi lahust ja 1—2 tilka lämmastikhapet.

Missuguse aine eraldumist tõestab sademe ilmumine katseklaasis, kui lagundada polüvinüülkloriidi? Koostage sadenenud aine tekkimise reaktsiooni võrrand.

13. Hapete, leeliste ja hapendajate toime. Pange polüvinüülkloriidi tükikesi katseklaasidesse, milles on väävelhappe (või lämmastikhappe), leelise ja kaaliumpermanganaadi lahused. Vaadeldge, kas katseklaasides toimuvad keemilised reaktsioonid.

Missuguse järelduse võib teha polüvinüülkloriidi keemiliste omaduste kohta sooritatud katse põhjal?

Polüstürool.

14. Polüstürooli haprus. Purustage lapiktangide või mõne teise vahendi abil peenemateks tükkideks polüstüroolist valmistatud katkisi esemeid (liuad, rosetid, laste mänguasjad jt.). Polüstürooli haprust võib jälgida veel sel teel, kui lüüa polüstürooli tükkidele haamriga.

15. Lahustuvus. Pange katseklaasi, milles on 2—4 ml bensooli või diklooretaani, polüstürooli tükikesi. Seejärel loksutage katseklaasi ning jälgige polüstürooliga toimuvaid muutusi. Saadud viskoosse lahusega määrige kokku polüstüroolist plaatide ääred, asetage siis need teineteisele ning vajutage tugevalt üksteise vastu kas käega või asetage neile mõni raskus. Mõne aja pärast näete, et plaadid on kleepunud kokku.

16. Soojendamise toime. Soojendage polüstürooli tükke põletileegi kohal või asbestvõrgul. Kontrollige, kas polüstürool muudab soojendamisel kergesti oma kuju ning kas ta säilitab talle antud kuju ka peale jahtumist.

Võrrelge polüstürooli ja eelmiste polümeeride termoplastilisust. **Katse teisen d.** Pange õhuke tükk polüstürooli keeva vette

ning vaadelge, kas polüstürool nendes tingimustes pehmeneb. Võrdluseks tehke sama katse polüetüleeniga.

Mida võib antud katsete põhjal öelda polüstürooli soojusliku vastupidavuse kohta?

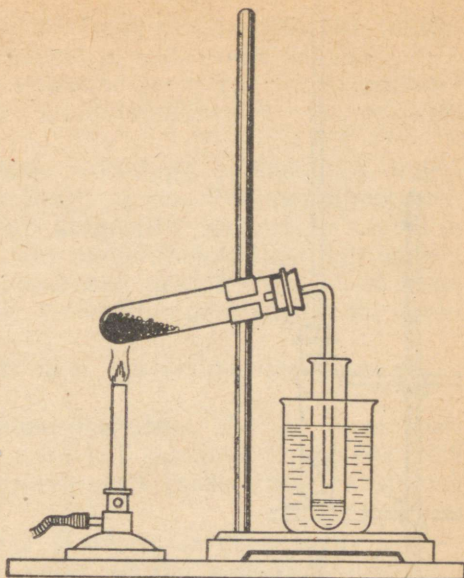
17. Põlemine. Põletage tükk polüstürooli. Kontrollige, kas ta põleb väljaspool leeki, kas põlemisel eraldub tahma ning kas põlemisproduktidel on lõhna.

Kirjutage vaatluse tulemused vihikusse.

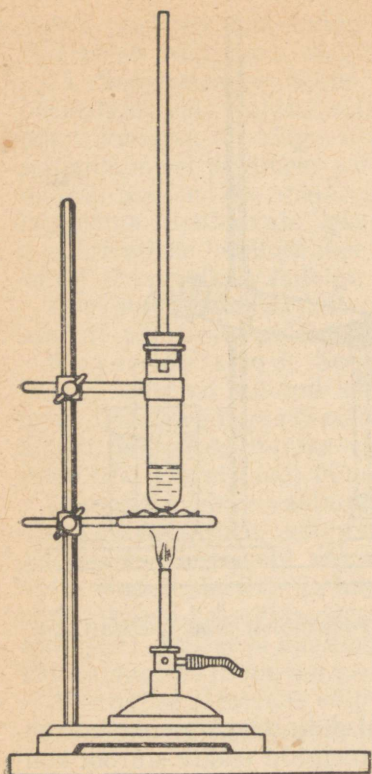
18. Lagunemine soojendamisel (depolümerisatsioon). Pange katseklaasi väikseid värvusetuid polüstürooli tükke ning paigutage katseseadis nii, nagu näidatud joonisel 17. Soojendage katseklaasi aeglaselt otse leegil ning vaadelge polüstürooliga toimuvaid muutusi. Polümeeri lagunemisel tekivad stürool kondenseerub vastuvõtjas — veega jahutatavas katseklaasis. Lisandite tõttu on stürooli värvus kollane. Katse tuleb lõpetada enne polümeeri täielikku lagunemist, sest vastasel korral tekib palju kõrvalprodukte. Kui aega on, siis on otstarbekohane saadud stürooli destilleerida teistkordselt (teisest katseklaasist) selleks, et teda puhastada. Et vedelik ühtlasemalt keeks, pange katseklaasi natuke puhast liiva; ka sel juhul ei tohi destilleerida polümeeri täieliku lagunemiseni. Proovige saadud stürooli toimet broomveesse ja kaaliumpermanganaadi lahusesse.

Koostage polüstürooli depolümeriseerimise ja stürooli ning broomvee vastastikuse toime reaktsiooni võrrand.

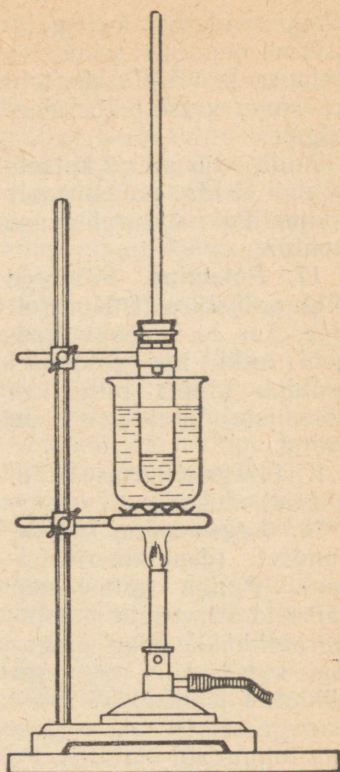
19. Stürooli polümerisatsioon. Valage puhtasse katseklaasi 2—3 ml stürooli, lisage sinna reaktsiooni initsiaatoriks mõni tera bensoüülühilhapendit (nõutav 0,01—0,03 g) ja seadke üles selline katseseadis, nagu näidatud joonisel 18. Soojendage katseklaasi läbi asbestvõrgu nii, et katseklaasis olev vedelik ainult nõrgalt keeks. Vaadelge järkjärgulist viskoossuse suurenemist, mis on tingitud stürooli polümeriseerumisest. 10—12 minuti pärast, siis kui vedelik on omandanud paksu siirupi konsistentsi, võib soojendamise katkestada. Selleks et saada polümeeri tahkel kujul, tuleb soojendamist jätkata vesivannil (keeva veega klaasis). Selleks aga



Joon. 17. Polüstürooli depolümerisatsioon.



Joon. 18. Stürooli polümeerisatsioon.



Joon. 19. Metüülmetakrülaadi polümeerisatsioon.

võib-olla ei jätku õppetunnist, sest edasine polümeerisatsioon kulgeb küllalt aeglaselt. Kui on saadud tahke polümeer, purustage katseklaas (eelnevalt keerata see riide sisse) ja võtke polüstüroolitükk välja.

Koostage stürooli polümeriseerumise reaktsiooni võrrand.

Polümetüülmetakrülaad.

20. Lahustuvus. Kasutades lahustina atsetooni või diklooretaani, sooritage samasugune katse, nagu see on kirjeldatud stürooli juures. Polümetüülmetakrülaati võtta orgaanilise klaasi viilmetena või väikeste tükkidena.

21. Soojendamise toime. Eespoolkirjeldatud viisil veenduge, kas polümetüülmetakrülaad on termoplastiline või mitte.

22. Põlemine. Põletage polümetüülmetakrülaadi tükke. Kontrollige, kas nimetatud polümeer põleb väljaspool leeki, kas põlemisel

eraldub tahma ning missugune on leegi värvus. Pöörake tähelepanu nõrgale praksumisele põlemisel ja tekkivale lõhnale.

Tehke üldistus, kuidas võib põlemise järgi ära tunda polümetüülmetakrülaati, polüstürooli, polüvinüülkloriidi ja polüetüleeni.

23. Lagunemine soojendamisel. Sooritage samasugune katse, nagu see on kirjeldatud polüstürooli juures. Polümetüülmetakrülaadi depolümerisatsioon toimub kergemini, monomeer saadakse puhtam ja saagis on suurem. Kui metüülmetakrülaat tuli küllalt puhas, siis pole teda tarvis teistkordselt destilleerida. Kontrollige monomeeri toimet broomveesse ja kaaliumpermanganaadi lahusesse.

Koostage polümetüülmetakrülaadi depolümeriseerumise võrrand.

24. Metüülmetakrülaadi polümerisatsioon. Antud monomeeri polümerisatsioon toimub kergemini kui stüroolil ning seda võib läbi viia palju madalamal temperatuuril (vesivannil), kusjuures moodustub tahke produkt.

Valage puhtasse katseklaasi 2—3 ml metakrüülhappemetüülestrit, lisage sinna juurde mõni väike terake bensoüülühapendit (0,01—0,03 g), sulgege katseklaas korgiga, mida läbib pikk vertikaalne õhkjahutina kasutatav klaastoru ja soojendage katseklaasi vesivannil (joon. 19) ligikaudu vee keemistemperatuuri juures (90—95°). Mõne aja pärast hakkab vedelik katseklaasis pakse-nema ja 15—20 minuti pärast peaaegu täiesti tardub. Seejärel jahutage katseklaas, purustage ta (keerates eelnevalt katseklaasi riide sisse) ja võtke polümeer välja.

Koostage metüülmetakrülaadi polümeriseerumise võrrand.

Fenool-formaldehüüdplastmassid.

25. Soojendamise toime. Soojendage katseklaasis või porselankausis fenool-formaldehüüdplastmassist katkiste esemete (pistikupesade, lülitite jne.) tükke kuni nende keemilise lagunemiseni. Kontrollige, kas enne keemilist lagunemist plastmass pehmeneb või mitte.

Kas fenool-formaldehüüdplastmassid on termoplastilised? Mida võib öelda antud polümeeri struktuuri kohta?

26. Põlemine. Põletage plastmassi tükke ja uurige põlemise iseloomu nii, nagu te seda tegite teiste polümeeride juures.

Mida võib öelda fenool-formaldehüüdplastmassi põlevuse kohta?

27. Fenool-formaldehüüdvaigu süntees. Pange katseklaasi 2 g kristalset fenooli, 3 ml 40-protsendilist formaliini ja katalüsaatoriks umbes 0,1 ml (mõni tilk) kontsentreeritud soolhapet. Siis sulgege katseklaas korgiga, mida läbib pikk vertikaalne klaastoru,

ning soojendage ettevaatlikult t õ m b e k a p i s (!) nõrgal leegil. Varsti muutub segu ühtlaseks, seejärel hakkab ta aga keema reaktsioonil eraldunud soojuse tagajärjel ning muutub sogaseks. Lõpetage soojendamine ja laske segul kihineda. Nüüd valage ülemine veekiht ära. Moodustunud vaik valage kas paberilehele või papi-tükile. Jahtumisel vaik tardub.

Missuguste reaktsioonide liiki kuulub fenool-formaldehüüdvaigu moodustumise reaktsioon? Koostage reaktsiooni võrrand.

EKSPERIMENTAALSED ÜLESANDED.

1. «Keevitage» kokku kaks polüvinüülkloriidi tükki.
2. Liimige kokku polümetüülmetakrülaadist eseme killud, teades, millistes ainetes polümeer lahustub.
3. Määrake vajalike katsete abil kindlaks, missugune väljapandud proovidest on: a) polüetüleen, b) polüvinüülkloriid, c) polüstürool, d) polümetüülmeta-krülaat, e) fenool-formaldehüüdplastmass.

Kloriinkiud.

28. Lahustuvus. Pange katseklaasi, milles on 2—3 ml atsetooni, väike kimp kloriinkiudu. Loksutage katseklaasi sisu seni, kuni polümeer on lahustunud. Valage nüüd lahusele juurde vett ja vaadeldge toimuvaid nähtusi.

Kuidas selgitada sademe tekkimist vee lisamisel kloriini atsetoonlahusele? Missugune tööstuslik tähtsus on protsessidel, mis toimusid antud katses?

29. Soojendamise mõju. Soojendage kloriinriide tükki või kiu-kimpu portselankausis. Pange tähele, kui kiiresti toimuvad muutused kloriiniga. Jätkake soojendamist kuni polümeeri lagunemiseni. Pöörake tähelepanu lagunemisproduktide lõhnale.

Mida võib öelda kloriini soojusliku vastupidavuse kohta sooritatud katse põhjal? Missugust gaasitaolist ainet tõestatakse lõhna järgi kloriini lagunemisproduktides? Võrrelda kloriini ja polüvinüülkloriidi käitumist soojendamisel.

30. Hapete ja leeliste toime. Asetage kiud katseklaasidesse, milles on kontsentreeritud väävelhappe ja leelise lahused. Vaadeldge, kas kiuga toimuvad muutused. Seejärel kontrollige, kas happe ja leelise soojendamine kutsus esile muutusi kiu juures.

Missugust kloriini keemilist omadust tõestavad katse tulemused? Millega selgitatakse seda polümeeri omadust?

Kaproonkiud.

31. Soojendamise mõju. Soojendage katseklaasis või portselankausis kaproonvaigu tükki või tihedaks tomбуks keeratud kaproonriide tükki. Vaadeldge, kas enne polümeeri keemilist lagunemist toi-

mub tema pehmenemine ja sulamine. Pöörake tähelepanu lagunemisproduktide iseloomulikule lõhnale.

Kas kaproon on termoplastiline või termoreaktiivne polümeer? Missugune praktiline tähtsus on katses vaadeldud omadusel?

32. Kiu «vormimine». Võtke näpitsate või katseklaasihoidja vahele tükike kaprooni ja soojendage teda nõrgalt leegi kohal.

Kui kaproon hakkab sulama ja muutub viskoosseks (mitte soojendada sulamiseni), siis puudutage teda puu- või klaaspulgaga. Eemaldades nüüd kiiresti pulgakese kaproonist, tekib pulgakese järel peenike niit. Sooritage katset mitu korda.

33. Hapete ja leeliste mõju. Pange katseklaasidesse, milles on väävelhappe ja leelise lahused, mõned tükid kaprooni. Vaadake, missugune reaktiiv toimib polümeerile.

Mida võib öelda kaprooni keemilise vastupidavuse kohta võrreldes kloriini, polüetüleeni ja polüstürooliga?

EKSPERIMENTAALSED TÖÖD.

5. Uurige kaproon- ja kloriinkiu põlevust.

6. Tõestage keemilisel teel, et kloriini lagunemisproduktides leidub a) kloorvesinikku, b) kloori.

7. Tundes kiudainete omadusi, eraldage üksikest: a) villa, b) puuvilla, c) kloriini, d) kaprooni.

Kautšuk ja kummi.

34. Lahustite mõju. Pange katseklaasi, milles on 3—5 ml bensiini või bensooli, vulkaniseerimata kautšuki tükke; teise katseklaasi, milles on sama lahusti, pange kummi tükke (näiteks kummikorgi või -toru tükke). Sulgege nüüd mõlemad katseklaasid puukorgiga ja jätke need kuni tunni lõpuni seisma (veel parem on jätta nad seisma järgmise keemia tunnini). Vaadeldge lahusti erinevat toimet kautšukile ja kummile.

Millega selgitatakse, et kautšuk bensiinis (bensoolis) lahustub, kumm aga ainult tursub?

35. Kautšuki ja broomi vastastikune toime. Lahustage bensoolis või bensiinis, mis on eelnevalt puhastatud küllastumatu- test süsivesinikest, naturaalselt või sünteetiliselt kautšukit ja valage saadud lahusele juurde broomvett ning loksutage segu tugevasti.

Mida võib katse tulemuste põhjal öelda kautšuki ehituse kohta? Illustratsiooniks esitage mõne kautšuki elementaarlüli ehitus. Koostage kautšuki ja broomi vaheline reaktsiooni võrrand.

36. Vääveli tõestamine kummis. Soojendage katseklaasis kummi tükke. Kummi lagunemisel eralduvatesse aurudesse pange pliiintraadi $Pb(NO_3)_2$ või pliiatsetaadi $Pb(C_2H_3O_2)_2$ lahusega immutatud paber. Vaadeldge paberi värvuse muutumist kummi lagunemisel eralduva väävelvesiniku toimel.

Missuguseks värvus pliisoola lahusega immutatud paber? Koostage toimunud reaktsiooni võrrand. Milline värviline aine tekkis reaktsioonil? Mis tähtsus on väävlil kummis?

EKSPERIMENTAALSED TÖÖD.

8. Lagundage kautšukit soojendamise abil nii, nagu te seda tegite depolümersatsioonilgi. Tõestage küllastumatute ühendite olemasolu kautšuki lagunemisproduktides.

9. Võrrelge võrdse läbimõõduga kummi- ja kautšukilindi elastsust ja tugevust.

SISUKORD.

Sissejuhatus	3
I peatükk. Sünteetiliste kõrgmolekulaarsete ainete (polümeeride) üldine iseloomustus	3
1. Molekulkaal ja polümeeride struktuur	3
2. Polümeeride omadused	7
3. Polümerisatsioonreaktsioonid. Tähtsaimad monomeerid, mida kasutatakse polümeeride sünteesil	8
4. Polümerisatsioonreaktsiooni mehhanism	11
5. Polükondensatsioonreaktsioon	13
II peatükk. Plastmassid	14
6. Mis on plastmassid. Plastmasside koostis	14
7. Plastmasside töötlemine toodeteks	15
8. Polüetüleen	17
9. Polüvinüülkloriid	18
10. Polütetrafluoretüleen	19
11. Polümetüülmetakrülaat	20
12. Polüstürool	21
13. Fenool-formaldehüüdplastmassid	22
14. Plastmasside paremused	26
III peatükk. Sünteetilised kiudained	28
15. Kiudainete klassifikatsioon ja kiudainete ehitus	28
16. Kloriinkiud	30
17. Nitroonkiud	31
18. Kaproonkiud	32
19. Sünteetiliste kiudude paremused	36
IV peatükk. Sünteetilised kautšukid	37
20. Kautšukite omadused ja ehitus	37
21. Isopreenkautšuk	39
22. Butadienikautšuk	40
23. Butadienstüroolkautšuk	41
24. Silikoonkautšuk	45
25. Sünteetiliste materjalide tootmise areng	47
Laboratoorsed tööd	50

Л. А. Цветков
СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
ВЕЩЕСТВА

Учебное пособие для X класса средней школы

На эстонском языке

Эстонское Государственное Издательство
Таллин, Пярнуское шоссе, 10.

Toimetaja H. Karik
Tehniline toimetaja A. Tõnisson
Korrektorid M. Amon ja S. Aron

Ladumisele antud 16. III 1961. Trükkimisele
antud 8. IV 1961. Paber 60×90, 1/16. Trüki-
poognaid 3,75. Arvutuspoognaid 3,73. Trüki-
arv 5000. Tellimise nr. 1302.
Trükikoda «Kommunist», Tallinn, Pikk t. 2.

Hind 10 kop.

10 kop.

A-23053

TÜ RAAMATUKOGU



1 0300 00376933 0

2