

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

А. Ф. Мануленко, Н. Р. Прокопчук

ТЕХНОЛОГИЯ ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС

Рекомендовано учебно-методическим объединением высших учебных заведений Республики Беларусь по химико-технологическому образованию в качестве лабораторного практикума для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий» специализации 1-48 01 02 06 «Технология переработки пластмасс»

Минск 2007

УДК 678.55(076.5)
ББК 35.71я7
М 24

Рецензенты:
кафедра высокомолекулярных соединений БГУ
(зав. кафедрой доктор химических наук, профессор *Л. П. Круль*);
доктор технических наук, профессор *С. С. Песецкий*

Мануленко, А. Ф.
М24 Технология пластических масс : лаб. практикум по
одноименному курсу для студентов специальности 1-48 01 02
«Химическая технология органических веществ, материалов и
изделий» специализации 1-48 01 02 06 «Технология переработки
пластмасс» / А. Ф. Мануленко, Н. Р. Прокопчук. – Минск : БГТУ,
2007. – 66 с.

ISBN 978-985-434-723-3

В лабораторный практикум включены работы по основным методам
получения полимеров, краткие теоретические сведения, контрольные
вопросы и задания.

Предназначен для студентов специальности 1-48 01 02 «Химическая
технология органических веществ, материалов и изделий» специализации
1-48 01 02 06 «Технология переработки пластмасс».

УДК 678.55(076.5)
ББК 35.71я7

ISBN 978-985-434-723-3

© УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2007

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время во всех сферах интенсивно развивающегося народного хозяйства и многих областях техники широко используются полимерные материалы, созданные на базе последних достижений химии и технологии высокомолекулярных соединений. Это требует от будущего инженера-химика-технолога, специализирующегося в области технологии переработки пластических масс, углубленных теоретических знаний, понимания сущности процессов синтеза полимеров, влияния состава исходных мономеров и олигомеров, технологических параметров и особенностей синтеза полимеров на технологические и эксплуатационные свойства пластических масс на их основе.

Важным звеном учебного процесса являются лабораторные занятия, в значительной степени определяющие теоретическую и практическую подготовку будущего специалиста.

Приведенные в практикуме лабораторные работы должны ознакомить студентов с возможными методами синтеза и получения полимерных материалов, с особенностями протекающих при синтезе физико-химических процессов, влияющих на свойства и методы переработки пластических масс, а также с методиками качественного и количественного анализа полимерных материалов.

Лабораторный практикум достаточно полно охватывает основные разделы технологии полимеров полимеризационного и поликонденсационного типов, а также химической модификации полимеров и пластических масс на их основе.

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Основой разнообразных пластических масс являются высокомолекулярные соединения (полимеры). Все они разделяются на полимеризационные, поликонденсационные и химически модифицированные в зависимости от типа реакций, лежащих в основе их синтеза. Если для получения полимеризационных и поликонденсационных полимеров исходными веществами являются мономеры, то химическая модификация основана на использовании в качестве исходных веществ олигомеров и полимеров, подвергающихся химическим превращениям.

Мономеры, имеющие ненасыщенный характер или циклическую структуру, полимеризуются и сополимеризуются с образованием высокомолекулярных соединений **полимеризационного типа**. В этом случае полимеризация протекает с раскрытием двойной (тройной) связи или неустойчивого цикла и образованием полимера, элементный состав которого не отличается от элементного состава мономера.

Полимеры **поликонденсационного типа** получают в результате поликонденсации мономеров за счет взаимодействия содержащихся в них функциональных групп или атомов, причем образование полимера сопровождается выделением низкомолекулярного продукта и элементный состав полимера не совпадает с элементным составом исходных веществ.

Наряду с мономерами для синтеза полимеров широко используют олигомеры.

Химические превращения полимеров, приводящие к образованию новых полимеров, могут протекать как без существенного изменения молекулярной массы и химического строения основной цепи только за счет замены активных атомов основной цепи или химического изменения боковых функциональных групп (химическая модификация), так и с изменением молекулярной массы и химического строения. В первом случае – это реакция полимераналоговых превращений и прививочная сополимеризация, во втором – блок-сополимеризация.

К высокомолекулярным соединениям полимеризационного типа относятся полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид и др., к поликонденсационным – полиэферы, полиамиды, полиметиленафенолы, полиметиленамочевины и др. Реакциями полимераналоговых

превращений получают поливиниловый спирт, поливинилацетали, большой ассортимент ионообменных полимеров на основе сополимеров стирола и дивинилбензола, производные целлюлозы.

Прививочная сополимеризация лежит в основе способов получения ряда важнейших полимерных материалов, таких как ударопрочный полистирол, одним из способов получения которого является прививка стирола на бутадиенстирольный каучук, и др. Прививочной сополимеризацией, сопровождающейся структурированием, получают обширный ассортимент полиэфирстирольных связующих для изготовления стеклопластиков.

При реакции двух и более олигомеров различного строения получают блок-сополимер с новыми свойствами. Блок-сополимеризация дает возможность из двух полимеров, например сополимера стирола с нитрилом акриловой кислоты и бутадиеннитрильного каучука, получить новый полимер со специфическими свойствами – АБС-пластик.

В зависимости от поведения полимеров при повышенных температурах они разделяются на термопластичные и терморезистивные. Термопластичные полимеры как полимеризационного, так и поликонденсационного типа способны к пластическому течению при повышенной температуре. При охлаждении они затвердевают, сохраняя заданную форму. Такой цикл превращений может повторяться неоднократно.

Терморезистивные полимеры (обоих типов) имеют стадию пластического течения при повышенной температуре, при этом протекает структурирование (отверждение), и они переходят в неплавкое состояние. Эти твердые неплавкие и нерастворимые материалы не способны к повторному формованию. Технология переработки полимеров в изделия базируется на этой классификации, которая определяет выбор метода переработки.

Пластические массы, изготавливаемые на основе полимеров, имеют более или менее сложный состав. Они могут быть однофазными (гомогенными). Это простые композиции, состоящие в основном из полимера с добавкой небольших количеств стабилизатора, красителя и т. д. Более сложные пластические массы – композиционные, состоящие из полимера и значительных количеств пластификаторов, наполнителей, стабилизаторов, красителей. Они могут быть гомогенными и гетерогенными.

Количество пластификатора иногда может достигать 50–70 мас.

ч. на 100 мас. ч. полимера (изделия из ПВХ), а наполнителей – 50–95% от массы полимера (изделия из сложных композиций фенолоформальдегидных, амидоформальдегидных олигомеров, полиизобутилена и др.). Пластификаторы и наполнители изменяют технологические и эксплуатационные свойства пластических масс настолько, что их уже нельзя назвать вспомогательными материалами.

Теоретической основой технологии пластических масс является, прежде всего, химия высокомолекулярных соединений, рассматривающая механизмы и кинетику образования полимеров, а также методы их получения.

Физические и физико-механические свойства полимеров, способ переработки и применение пластических масс на их основе в значительной степени определяются структурой макромолекул.

Вне зависимости от типа реакций образования полимеров (полимеризация, поликонденсация) можно получить макромолекулы различного строения: линейного, разветвленного, сетчатого, трехмерного. Бифункциональные мономеры или их смеси обычно дают полимеры линейного или разветвленного строения.

Основными факторами, влияющими на свойства таких полимеров, являются длина и гибкость цепи. Гибкость цепи, в свою очередь, определяется строением макромолекул, интенсивностью межмолекулярного взаимодействия, надмолекулярной структурой полимера. Если хотя бы в одном из мономеров число реагирующих групп или атомов более двух, образуются полимеры сетчатого или пространственного строения. Однако мономеры с орто-расположением функциональных групп образуют циклолинейные полимеры.

В зависимости от молекулярной массы полимеры одного и того же химического строения имеют различную прочность. При увеличении молекулярной массы прочность растет, так как усиливается межмолекулярное взаимодействие, величина которого достигает определенного значения, после чего возрастание прочности прекращается.

Высокомолекулярные соединения сетчатой структуры образуются в результате полимеризации или поликонденсации полифункциональных мономеров, олигомеров или смесей бифункциональных мономеров с полифункциональными (мостикообразующими). Как правило, увеличение (до известного предела) длины «сшивающих мостиков» и размеров заместителей,

расположенных в боковых ответвлениях, приводит к повышению деформируемости и соответственно снижению хрупкости полимера.

Полимеры сетчатого или трехмерного строения отличаются от линейных полимеров, полученных из подобных по химическому строению мономеров, по теплофизическим и физико-механическим свойствам.

Они обладают повышенной стойкостью к термическим, химическим и механическим воздействиям и в зависимости от количества «смешивающих мостиков» не растворяются в растворителях или набухают в них в большей или меньшей степени.

Основными типами полимеризационных процессов являются цепная и ступенчатая полимеризации. В качестве исходных продуктов для получения полимеров используются низкомолекулярные вещества (мономеры), имеющие не менее двух реакционноспособных групп (двойные связи, активные атомы водорода, неустойчивые циклы и т. п.).

Цепная полимеризация. Одним из наиболее распространенных методов синтеза полимеров является цепная полимеризация. По цепному механизму могут полимеризовываться соединения, содержащие в молекуле одну, две и более кратных связей.

В результате полимеризации соединений с $C=C$ -связями, например непредельных углеводородов, образуются карбоцепные полимеры. Полимеризация соединений со связями углерод – гетероатом (кислород, азот, сера и др.) приводит к образованию гетероцепных полимеров.

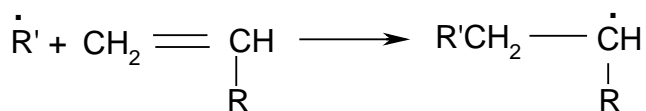
Молекулярная масса полимеров, получающихся при цепной полимеризации, обычно очень велика и может достигать величин порядка 10^5 – 10^6 .

Полимеризация протекает с разрывом одних связей и образованием других. В зависимости от условий реакции (характера воздействия, природы мономера (полярный, поляризующийся) может происходить гетеролитический и гомолитический разрыв π -связей.

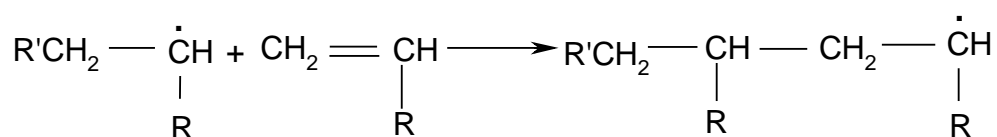
В результате гетеролитического разрыва образуются ионы, в результате гомолитического – свободные радикалы. В соответствии с природой активных центров различают радикальную и ионную полимеризации.

Радикальная полимеризация. При радикальной полимеризации активным центром является свободный радикал, возникший тем или иным способом: из молекулы мономера при воздействии

какого-либо вида энергии или при распаде специально введенного инициатора. Свободный радикал вступает в реакцию с различными мономерами, имеющими ненасыщенные связи, с образованием нового свободного радикала:



Новый радикал взаимодействует с очередной молекулой мономера по тому же механизму:



Эта стадия называется ростом цепи, причем растущая цепь остается свободным радикалом, пока не произойдет ее обрыв в результате взаимодействия их радикалов (рекомбинация, диспропорционирование) или реакции передачи цепи, которая протекает обычно при взаимодействии активных центров или растущих макрорадикалов с мономером, примесями, растворителями и т. п.

Так как образование свободного радикала – эндотермический процесс, молекуле мономера должно быть сообщено значительное количество энергии (тепловой, световой или какой-либо другой). Соответственно по способу иницирования различают термическую, фотохимическую, радиационную и иницированную полимеризацию. Иницирование мономера при воздействии свободного радикала, образовавшегося в результате распада инициатора (вещества, дающего при распаде свободные радикалы), называют химическим иницированием, а полимеризацию – иницированной.

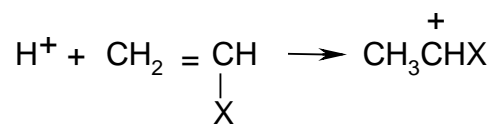
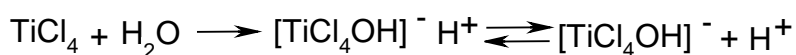
В производственных условиях применяют, главным образом, термический и иницированный вид полимеризации. В качестве инициаторов используют различные органические и неорганические пероксиды, гидропероксиды, некоторые азо- и диазосоединения, которые легко распадаются на свободные радикалы при повышении температуры. Количество применяемого при полимеризации инициатора обычно невелико и колеблется в пределах от 0,1 до 1% от массы мономера.

Ионная полимеризация протекает в присутствии катализаторов,

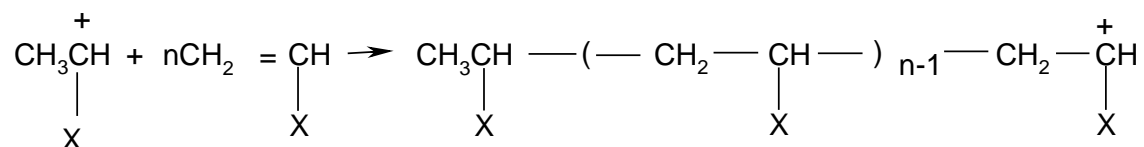
которые в отличие от инициаторов не расходуются в процессе полимеризации и входят лишь в непрочные соединения, регенерируясь в конце реакции.

В отличие от радикальной полимеризации, протекающей путем передачи по цепи неспаренного электрона, ионная полимеризация идет с образованием при гетеролитическом разрыве π -связи положительного или отрицательного заряда и сопровождается передачей его по цепи. В зависимости от природы катализатора и в соответствии с зарядом образующегося иона различают катионную и анионную полимеризацию.

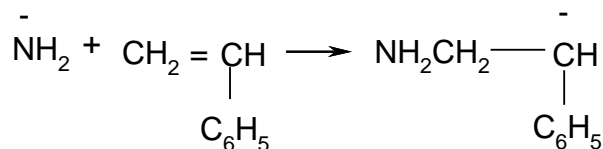
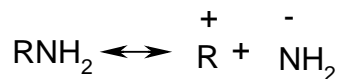
Катионную полимеризацию вызывают катализаторы Фриделя – Крафта (апротонные кислоты AlCl_3 , FeCl_3 , BF_3 , TiCl_4 и др.) и кислоты (серная, соляная и др.). Сокатализаторами являются вода и другие соединения, дающие протон. Катионы, инициирующие полимеризацию, образуются в результате диссоциации комплексов – из апротонной кислоты и сокатализатора. Таким образом, собственно катализатором является комплекс, а не апротонная кислота:

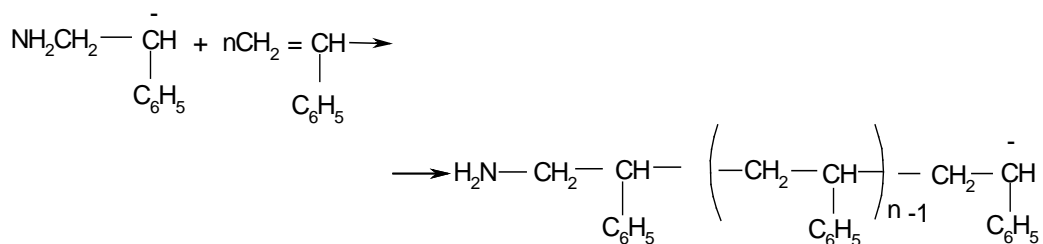


Рост цепи происходит в результате присоединения молекул мономера к иону карбония:



Анионную полимеризацию вызывают катализаторы другого типа: щелочные металлы, металлорганические соединения, оксиды поливалентных металлов:





Сущность действия катализаторов заключается в снижении энергии активации процесса полимеризации.

Характерная особенность ионной полимеризации – очень высокая скорость реакции в связи с низкой энергией ее активации. Иногда ионная полимеризация протекает при низкой температуре (от -50°C до -130°C).

Сополимеризация. Совместная полимеризация двух или трех мономеров является важнейшим методом синтеза многих полимеров. Этим методом удается получать полимеры с новыми свойствами, изменять свойства полимеров в желаемом направлении: увеличивать или уменьшать эластичность, повышать или понижать температуру размягчения, изменять термостойкость, растворимость и т. п. Однако свойства сополимеров не являются простой суммой свойств полимеров, образуемых каждым из данных мономеров в отдельности, так как изменение свойств, вызываемое введением в полимер звеньев второго компонента, непропорционально его количеству.

Метод сополимеризации позволяет также расширить круг мономеров, так как значительное количество соединений, не способных полимеризоваться, легко сополимеризуется с другими веществами. В качестве примера могут быть названы стирбен, двуокись серы, простые виниловые эфиры (по радикальному механизму), диамины, гликоли и др.

Способы проведения полимеризации. Радикальная полимеризация может быть осуществлена различными способами: в среде мономера (в блоке), в водной среде – эмульсии, суспензии, в газовой и твердой фазе, а также в растворе. Ионную полимеризацию чаще всего проводят в мономере, растворителе или в суспензии в органической среде.

Полимеризация в блоке протекает в условиях, когда реакционной средой служит сам мономер. Блок образуется в случае растворимости полимера в мономере.

Полимеризация в мономере, приводящая к образованию полимера, нерастворимого в мономере, протекает практически в

дисперсии полимера в мономере. При иницировании полимеризации в мономер вводят инициатор, а также различные добавки (стабилизатор, пластификатор и др.).

Так как процесс роста цепи – экзотермическая реакция, необходим отвод тепла, который по мере повышения вязкости реакционной среды и снижения ее теплопроводности становится все более затруднительным. В результате в образующемся блоке могут возникнуть пузырьки, включения мономера в другие дефекты, что является недостатком этого способа в случае периодического процесса.

Вместе с тем местные перегревы приводят к образованию полимера с большой полимолекулярностью (полидисперсностью по молекулярной массе), что значительно влияет на физико-механические свойства. Вследствие более высокой температуры и затруднительного отвода тепла во внутренних слоях блока молекулярная масса ниже, чем во внешних слоях. Соответственно и механические свойства блочного полимера ухудшаются от периферии к центру.

Достоинством блочного метода полимеризации по сравнению с суспензионным и эмульсионным является получение полимера более высокой степени чистоты, а также возможность изготовления блоков с высокими оптическими свойствами.

Полимеризация в блоке может осуществляться в промышленном масштабе как периодическим, так и непрерывным методом. При периодическом методе полимеризации полимер приобретает форму реакционного сосуда, а при непрерывном – он принимает форму и размеры отверстия, через которое полимер выпускается из аппарата (ленты, стержни и т. п.).

Наиболее распространенный метод получения полимера в промышленных условиях – полимеризация в водных суспензиях и эмульсиях.

Суспензионная (капельная) гранульная полимеризация протекает в двухфазной системе мономер – вода, однако по механизму процесс является разновидностью блочной полимеризации. Мономер диспергируется в водной фазе энергичным перемешиванием мешалкой до образования капель диаметром 0,1–1 мм. В водной фазе присутствуют стабилизаторы. Капельки мономера обволакиваются слоем поверхностно-активного вещества – стабилизатора. В качестве стабилизатора применяют слабые

эмульгаторы, поливиниловый спирт, крахмал, желатин, метилцеллюлозу, тальк, бентонит, оксиды металлов и др. Дисперсионной средой могут быть также раствор соли (если мономер растворим в воде), глицерин, гликоли и другие вязкие, обладающие большой плотностью жидкости. Инициаторы, используемые в суспензионной полимеризации, как правило, должны растворяться только в мономере.

Полимеризация от начала до конца протекает в капле, как в миниатюрном блоке. Отвод тепла осуществляется с помощью дисперсионной среды. Кинетика реакции аналогична кинетике блочного процесса. Большим достоинством этого метода является отсутствие необходимости осаждать полимер в отличие от эмульсионной полимеризации. Однако образующиеся гранулы необходимо промыть и высушить.

Диэлектрические свойства суспензионного полимера понижены вследствие примесей стабилизатора и других компонентов эмульсии, которые трудно полностью отмыть. Окончание реакции суспензионной полимеризации определяют по падению гранул на дно сосуда в связи с увеличением их плотности.

Эмульсионная полимеризация также проходит в водной среде, но отличается от суспензионной тем, что в реакционную среду вводят растворимый в воде инициатор, а вместо защитных коллоидов и нерастворимых в воде порошков применяют поверхностно-активные вещества – сильные эмульгаторы (мыло, сульфокислоты и т. п.). Эмульгаторы снижают поверхностное натяжение между фазами и способствуют получению устойчивой эмульсии в процессе полимеризации, образуют солюбилизированные растворы мономера. Большая часть мономеров нерастворима в воде. Растворы мыла в воде имеют мицеллярное строение.

При наличии мицелл часть молекул мономера диффундирует во внутреннюю часть мицелл, и эту часть можно считать растворенной. Раствор мыла может растворять мономер в некоторых случаях с образованием 7–9%-ного коллоидного раствора. Концентрация раствора повышается с увеличением концентрации мыла, поэтому скорость реакции и молекулярная масса образующегося полимера в значительной степени зависят от концентрации мыла в растворе: чем она выше, тем больше скорость реакции.

Полимеризация начинается в мицеллах под воздействием

свободных радикалов, образовавшихся в водной среде в результате распада инициатора. По мере увеличения объема образующихся частиц полимера они перестают удерживаться в мицелле и выпадают, унося на поверхности слой эмульгатора. В такую частицу, имеющую свободный макрорадикал, диффундирует мономер из водной фазы, и в ней продолжается радикальная полимеризация наряду с полимеризацией в мицелле. Обрыв в цепи осуществляется рекомбинацией со свободным радикалом, проникшим в полимерно - мономерную частицу.

Достоинствами эмульсионного метода являются: высокая скорость, хороший отвод тепла, высокая молекулярная масса и возможность получения полимера в виде тонкого порошка. Недостаток этого метода – загрязнение полимера коагулянтами и другими примесями.

Полимеризация в растворителе, как показывает название, протекает в среде вещества, растворяющего мономер и полимер. Достоинство этого метода – легкость отвода тепла, выделяющегося при реакции, что приводит к получению полимера со сравнительно высокой однородностью по молекулярной массе. Недостатки этого метода – неудобство работы с легколетучими растворителями, необходимость их рекуперации, а также трудность удаления остатков растворителя из полимера.

Молекулярная масса получающегося полимера в значительной степени зависит от природы растворителя. Активные растворители (CCl_4 , $CHCl_3$ и т. д.), способные участвовать в процессе полимеризации, могут вызвать преждевременный обрыв цепи вследствие реакции передачи цепи, что отрицательно сказывается на молекулярной массе.

Полимеризацию в растворителе обычно применяют в тех случаях, когда необходимо получить лаки, клеи или когда нельзя использовать другой метод полимеризации, например для прядения из растворов некоторых видов полимеров.

Разновидностью этого метода является полимеризация в таком веществе (разбавителе), которое, растворяя мономер, не растворяет полимер. Образующийся полимер в процессе реакции выпадает из раствора и может быть легко отделен от растворителя. Условия теплообмена в этом случае также благоприятные, как и при использовании растворителя, а выпадение полимера в осадок

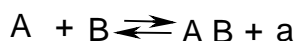
облегчает его выделение, что является преимуществом этого метода.

Отличительной особенностью многих полимеров полимеризационного типа, таких как полиэтилен, полиизобутилен, полистирол, полиметилметакрилат, а также сополимеров этих мономеров является способность деполимеризоваться, превращаясь частично или полностью в мономеры. Некоторые из них после очистки вновь способны к полимеризации с образованием полноценных продуктов.

Поликонденсация. Поликонденсационные олигомеры и полимеры получают поликонденсацией мономеров, содержащих функциональные группы или активные атомы (например, в фенолах), способные взаимодействовать с образованием полимера и низкомолекулярного вещества (воды, галогеноводорода, спирта и др.). При наличии в молекуле исходного вещества двух функциональных групп, способных реагировать между собой, образуется гомополимер линейного строения, а реакция называется гомополиконденсацией. Увеличение числа функциональных групп хотя бы в одном из реагирующих веществ до трех и более приводит к образованию полимеров пространственного строения.

Совместная поликонденсация смеси мономеров, различающихся строением функциональных групп или радикалов между ними, обуславливает образование новых полимеров – сополимеров.

Поликонденсация может быть равновесной, например в случае образования полиэфиров и полиамидов из дикарбоновых кислот и соответственно гликолей или диаминов. В этом случае приобретает исключительное большое значение отвод низкомолекулярного продукта реакции для сдвига поликонденсационного равновесия в сторону образования полимера



Здесь a – низкомолекулярный продукт реакции.

Равновесная поликонденсация характеризуется константой равновесия K_p

$$K_p = \frac{[AB][a]}{[A][B]}$$

Молекулярный вес продукта конденсации зависит от величины K_p

$$M.в. = \sqrt{\frac{K_p}{n[a]}}$$

где a – концентрация низкомолекулярного продукта.

Для увеличения молекулярного веса продукта конденсации обычно стремятся с максимальной полнотой удалить низкомолекулярный продукт реакции, повышая температуру при обычном давлении или в вакууме.

Равновесная поликонденсация – ступенчатая реакция, каждый промежуточный продукт которой может быть выделен и идентифицирован. Рост молекулярного веса может быть прерван на любой стадии. Молекулярный вес (или среднюю степень полимеризации P) можно регулировать, добавляя монофункциональное соединение, так как

$P = N/m$, где m – число моделей монофункционального соединения; N – число молей бифункционального соединения.

Избыток одного из компонентов также приводит к снижению молекулярного веса за счет как блокировки концевой группы, так и возможности гидролитических реакций, например аминолиза и ацидолиза при поликонденсации диаминов и дикарбоновых кислот.

Поликонденсация может протекать также как неравновесный процесс в том случае, когда константа скорости обратной реакции исключительно мала и низкомолекулярный продукт реакции не может вызвать обратного течения процесса: это имеет место при образовании фенолоальдегидных, карбамидо-формальдегидных полимеров, а также полиамидов и полиэфиров из хлорангидридов дикарбоновых кислот и, соответственно, диаминов или дифенолов и др.

В зависимости от химизма реакции, природы исходных веществ и последующего способа переработки полимера существует несколько общих способов получения полимеров: в расплаве, в растворе, в эмульсии, на границе раздела фаз. Каждый способ имеет свои особенности и аппаратное оформление.

Поликонденсационные полимеры при деструкции разлагаются с выделением исходных веществ: феноло-формальдегидные – на фенол и формальдегид, мочевино-формальдегидные – на мочевину и формальдегид, анилино-формальдегидные – на анилин и формальдегид, полиэфиры – на кислоты и гликоли и т. п. Деструкция поликонденсационных полимеров лежит в основе их качественного

анализа.

2. ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Химические превращения полимеров, протекающие с заменой одних функциональных групп другими, называются реакциями **полимераналоговых превращений**. Эти реакции не сопровождаются сколько-нибудь значительным изменением степени полимеризации исходного полимера, протекают в соответствии с общими положениями органической химии о реакционной способности различных классов органических веществ, однако существенное различие реакций полимеров от обычных реакций низкомолекулярных соединений, например этерификации, омыления, хлорирования, нитрования и др., заключается в условиях их проведения. Высокая вязкость расплавов и растворов полимеров затрудняет протекание химических превращений, и замена одной функциональной группы или активного атома другой группой или атомом происходит не полностью, остаются непрореагировавшие звенья.

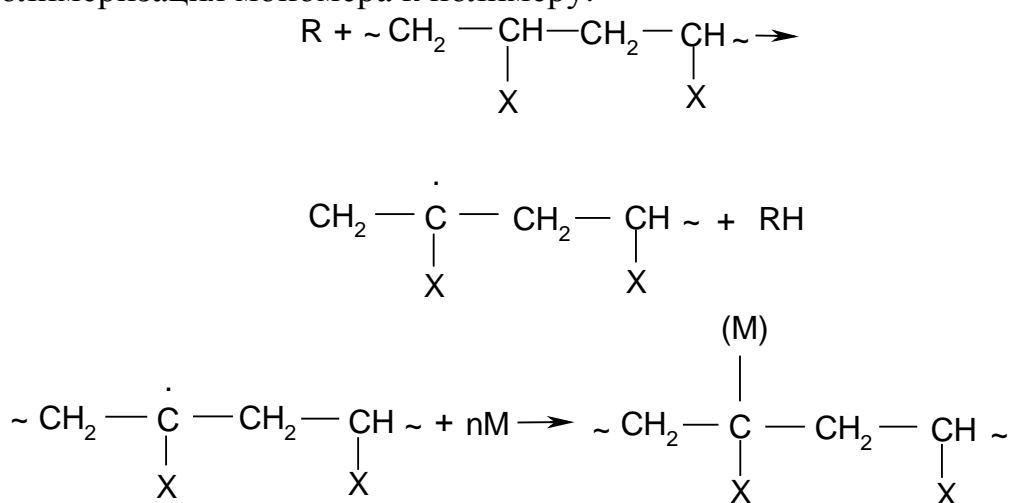
Таким образом, получается смешанный полимер или сополимер,

состоящий из звеньев исходного и нового полимера. Если при синтезе низкомолекулярного соединения можно отделить полученное вещество от исходного и определить его выход, то при химических превращениях макромолекул это сделать возможно. Определяют не выход, а степень превращения в процентах.

Изменяя условия, можно регулировать степень превращения в широких пределах. Известно, что на степень превращения оказывают влияние вновь возникшие группы. Так, например, группы OH, появляющиеся при гидролизе поливинилацетата, катализируют процесс гидролиза.

Широкие возможности для модификации полимеров заложены в прививочной сополимеризации – реакции, также относящейся к группе реакций химических превращений.

Прививочная сополимеризация обычно осуществляется прививкой боковых цепей из какого-либо мономера к готовому полимеру путем реакций присоединения и замещения. Реакции присоединения протекают в присутствии инициаторов радикального типа, которые, распадаясь на свободные радикалы, взаимодействуют с полимером, вызывают образование свободного радикала в макромолекуле и за счет передачи цепи прививочная сополимеризация мономера к полимеру:



Наряду с образованием привитого сополимера возможно образование гомополимера, который, обладая иными свойствами, при необходимости может быть удален.

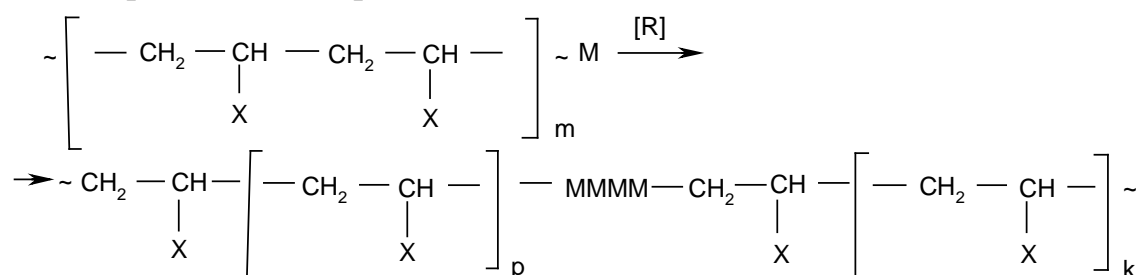
Способ прививочной сополимеризации используется для промышленного получения ряда ценных в техническом отношении пластических масс. В условиях прививочной сополимеризации

степень полимеризации не меняется, а происходит лишь изменение формы макромолекулы от линейной до разветвленной и даже структурированной.

Химические превращения, связанные с изменением степени полимеризации, происходят в случае так называемой блок-сополимеризации, которую можно осуществить механо-химическим или химическим методом.

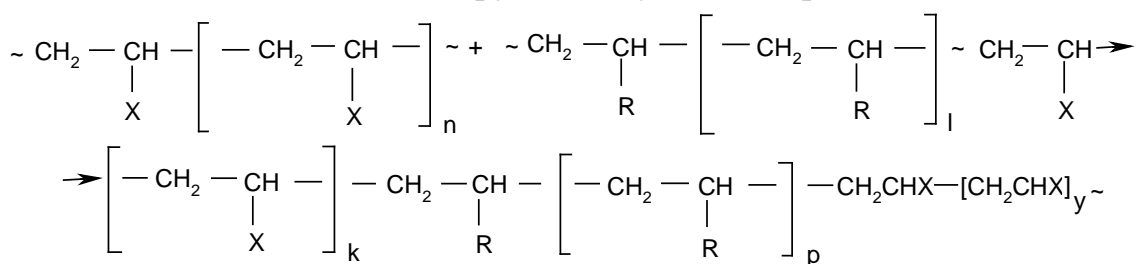
Механо-химический метод заключается:

а) в механической деструкции полимера в присутствии мономера и инициатора:



Здесь p и k – меньше m в несколько раз;

б) в механической деструкции двух полимеров:



и т. д., где k , p и y меньше n и l .

Химический метод получения блок-сополимеров можно осуществить в ряду как полимеризационных, так и поликонденсационных полимеров. В обоих случаях реакция протекает за счет функциональных концевых групп полимеров или олигомеров. В полимеры, полученные радикальной полимеризацией, эти группы можно ввести с инициатором. В случае поликонденсационных полимеров, всегда содержащих концевые функциональные группы, задача облегчается и состоит лишь в соответствующем подборе полимеров с взаимно реакционноспособными концевыми группами.

В течение последних 20–30 лет традиционными методами синтеза практически не получен ни один новый полимер в промышленных объемах.

Расширение марочного ассортимента полимеров с

улучшенными эксплуатационными свойствами, выпускаемых предприятиями нефтехимической промышленности, достигается в основном следующими способами:

- использованием в процессах синтеза новых высокоэффективных катализаторов;
- разработкой и внедрением современных прогрессивных технологий производства полимеров;
- усовершенствованием и модернизацией технологического оборудования для синтеза полимеров;
- применением смесей и сплавов промышленно выпускаемых полимеров.

Катализаторы полимеризации. В последние годы появились новые катализаторы полимеризации – металлоценовые (МЦ-катализаторы).

Они позволяют получать полимеры с новыми физическими свойствами. МЦ-катализаторы – это катализаторы с единым центром полимеризации – на металле, в отличие от традиционно применяемых (Циглера – Натта, хромовых, ванадиевых), имеющих несколько центров полимеризации. Атом металла, являющийся каталитически активным центром, находится в закрытом объеме, и доступ к нему мономеров происходит по единственному пути, что способствует образованию полимеров однородной структуры. Кроме того, появляется возможность получения полимеров с заданными свойствами.

Активность МЦ-катализаторов в 2–5 раз превышает активность катализаторов Циглера – Натта. При этом выход полимеров можно регулировать в зависимости от условий проведения процесса.

Полиолефины, получаемые с использованием МЦ-катализаторов, имеют кристаллическую структуру и улучшенные эксплуатационные свойства. МЦ-катализаторы широко используются для синтеза новых статистических сополимеров полипропилена (на европейском рынке полимеров их называют **рандомсополимеры**). Материалы обладают исключительной прозрачностью, близкой к прозрачности полистирола, высокой стойкостью к удару и морозостойкостью.

Химической модификацией ПЭНП с использованием МЦ-катализаторов получают линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП). Он представляет собой биологически инертный, легкий,

эластичный кристаллизующийся материал с теплостойкостью по Вика 118°C. ЛПЭНП имеет более высокую стойкость к растрескиванию, ударную прочность и теплостойкость, чем ПЭНП.

ЛПЭНП состоит из макромолекул полиэтилена, имеющих короткоцепные боковые ответвления из сомономеров – различных альфа-олефинов (бутена, гексана, октена), наличие которых способствует повышению физико-механических характеристик полимера.

ЛПЭНП может производиться по различным технологиям – полимеризацией в газовой фазе, в растворе или суспензии. Наиболее распространенной является газофазная технология, когда реакция полимеризации протекает в газовом псевдосжиженном слое в присутствии катализатора.

Все существующие технологии получения ЛПЭНП базируются на использовании двух мономеров, отдельно вводимых в реактор – этилена и сомономера (альфа-олефина). Некоторые фирмы используют более дешевую и прогрессивную технологию тандемного ката-

лиза – получения ЛПЭНП в одном реакторе с использованием только одного мономера – этилена. Эта технология базируется на применении двойной катализаторной системы, первый компонент которой осуществляет олигомеризацию этилена в соответствующий альфа-олефин, а второй – ответственен за полимеризацию этилена и встраивание в растущую макромолекулу полиэтилена коротких боковых ответвлений, причем обе реакции протекают одновременно. Выбирая тип катализаторной системы, варьируя концентрацией компонентов и рабочими параметрами синтеза (температурой, давлением этилена), можно получить ЛПЭНП с контролируемой плотностью, молекулярным весом, молекулярно-массовым распределением (ММР), в том числе и бимодальным, короткоцепным распределением и длиной боковых ответвлений. При определенных условиях возможно синтезировать этилен (бутенового) гексенового сополимера, часть боковых ответвлений в котором образована метильными группами, а другая часть – бутильными.

В технологии тандемного катализа целесообразно использовать новый класс катализаторов с единичными активными центрами – дииминовых соединений палладия и никеля. Механизм их действия отличается от принципа работы МЦ-катализаторов и включает так называемый эффект шагания атома металла по цепи, заключающийся

в удалении водорода из олигомеризуемого альфа-олефина и встраивании альфа-олефина в макромолекулу полиэтилена. Структура цепей и технология образующегося полимера зависят от конкуренции между двумя процессами – ростом макромолекул полиэтилена и эффектом шагания. При использовании этих катализаторов полимеризацией в растворе при давлении этилена 0,4–1,0 МПа получены бутеновые и гексеновые сополимеры ЛПЭНП.

Технология тандемного катализа может быть реализована с помощью МЦ-катализаторов или катализаторов Циглера – Натта, однако спектр получаемых сополимеров при этом ограничен этилен-бутеновыми сополимерами и сополимерами, не обладающими линейной структурой.

Физико-механические свойства ЛПЭНП определяются такими параметрами полимера, как молекулярная масса, ММР, распределение короткоцепных боковых ответвлений сомономера от основной цепи макромолекулы (короткоцепное распределение КЦР), а также типом сомономера и его концентрации, степенью кристалличности, преимущественной ориентацией кристаллов и др. Свойства ЛПЭНП различаются в зависимости от типа катализаторной системы. Полимеры, полученные с помощью катализаторов Циглера – Натта («обычные» ЛПЭНП), характеризуются широкими диапазонами ММР и КЦР, означающими, что количество боковых ответвлений в макромолекуле полиэтилена различно и изменяется в больших пределах.

Широкие диапазоны ММР и КЦР облегчают переработку ЛПЭНП, но они одновременно являются причиной недостаточно высоких механических и оптических характеристик полимеров.

МЦ-катализаторы позволяют получить ЛПЭНП с узкими диапазонами ММР и КЦР. В отличие от обычных ЛПЭНП в МЦ-ЛПЭНП различные макромолекулы полиэтилена содержат примерно равное количество боковых ответвлений, но в пределах каждой макромолекулы полиэтилена сополимер распределен статически, т. е. расстояние между боковыми ответвлениями может быть различным.

Основное различие между обычными и МЦ-ЛПЭНП состоит в строении кристаллической фазы. Однородность КЦР в МЦ-ЛПЭНП обуславливает меньшую толщину кристаллических областей (ламелей) и их более однородное распределение по толщине. В обычном ЛПЭНП присутствуют два типа ламелей – длинные,

прямолинейные с большой толщиной, сформированные из макромолекул полиэтилена с большой молекулярной массой и небольшим содержанием сомомера, и короткие, имеющие изогнутую форму и меньшую толщину, сформированные из макромолекул полиэтилена с небольшой молекулярной массой и большим содержанием сомомера, поэтому распределение ламелей по толщине носит бимодальный характер. Этим объясняется различие свойств обычного и МЦ-ЛПЭНП, имеющих одинаковые молекулярную массу и степень кристалличности. Меньшая толщина кристаллических ламелей и их более однородное распределение по толщине способствуют режиму пластической деформации, приводящему к гомогенному скольжению ламелей друг относительно друга, результатом чего является более однородное распределение напряжений в полимере и, как следствие, повышение механических характеристик – ударной прочности, сопротивления раздиру и др. Уменьшение толщины ламелей улучшает оптические свойства полимера (прозрачность, блеск) и снижает температуру плавления. Кроме того, полимер более эластичен при низких температурах.

Недостаток ЛПЭНП связан с низкими реологическими характеристиками, затрудняющими переработку полимера. Более узкое ММР ЛПЭНП обуславливает низкую прочность расплава, что нежелательно при производстве пленок. Для расширения ММР и улучшения перерабатываемости ЛПЭНП используются различные технологические решения. Наиболее перспективно применение технологии Vorstar, основанной на получении бимодального ЛПЭНП, содержащего высоко- и низкомолекулярные фракции.

Сущность этой технологии заключается в производстве ЛПЭНП по каскадной схеме в двух реакторах. В первом реакторе петлевого типа при повышенной температуре и давлении осуществляется суспензионная полимеризация в присутствии МЦ-катализатора и образуется низкомолекулярная фракция, во втором реакторе (автоклаве) протекает газофазная полимеризация с образованием высокомолекулярной фракции. Сомономер присутствует в основном в высокомолекулярной фракции. Ввиду того, что доли фракций примерно равны, суммарное ММР достаточно широкое и симметричное.

Бимодальные марки ЛПЭНП обладают рядом существенных преимуществ и могут использоваться как для рукавной экструзии однослойных пленок, так и в производстве многослойных пленок в

качестве среднего или внешнего слоев и перерабатываться на существующих линиях для ПЭНП, ЛПЭНП и ПЭВП.

В настоящее время удовлетворение возрастающих требований к пластическим массам, которые применяются для решения сложных технологических задач, достигается во многих случаях использованием материалов на основе смесей и сплавов промышленно выпускаемых полимеров.

Многие производители крупнотоннажных полимеров освоили выпуск полимерных материалов на основе смесей ПА+АБС; ПК+АБС; ПБТФ+ПК; ПФО+ПС и др. Новые материалы обладают комплексом повышенных эксплуатационных характеристик и применяются для изготовления большой номенклатуры изделий технического и бытового назначения.

Важнейшим фактором для получения полимерных смесей с заданными свойствами является совместимость или взаимная растворимость полимерных компонентов в смеси.

Однако установлено, что для получения материалов на основе смеси полимеров с высокими физико-механическими характеристиками полная совместимость или взаимная растворимость необязательное требование (например, получение сверхударопрочных материалов), но адгезия между компонентами полимерной смеси является обязательной. Для характеристики смесей полимеров зачастую пользуются распространенными терминами – частичная совместимость, технологическая и эксплуатационная совместимость.

Частичная совместимость характерна для полимеров при малых концентрациях модифицирующих полимеров.

Технологическая совместимость характеризуется отсутствием расслоения компонентов смеси в процессе ее получения и переработки в изделие.

Эксплуатационная совместимость характеризуется отсутствием расслоения компонентов смеси и сохранением высоких физико-механических свойств в процессе эксплуатации изделий из полимерных смесей.

Адгезионное взаимодействие между компонентами полимерных смесей обусловлено взаимодействием функциональных групп исходных компонентов, а также протеканием механохимических реакций в объеме материала при термомеханическом взаимодействии на механическую смесь исходных полимеров. Результатом механических реакций является образование, преимущественно в

переходных слоях на границе раздела фаз полимерная матрица – полимерный модификатор, привитых – и блок-сополимеров.

Присутствие у исходных полимеров функциональных групп, а также образование привитых и блок-сополимеров повышает адгезию между компонентами полимерных смесей, что способствует повышению служебных характеристик новых полимерных материалов.

При разработке составов новых материалов с заданными свойствами на основе полимерных смесей выбор полимерной матрицы и полимерного модификатора целесообразно осуществлять, используя характеристики полимеров, приведенные в табл.1 и 2.

Таблица 1

Адгезионные свойства полимеров

Поли- мер	АБС	СЭВА	ПА-6	ПК	ПЭВП	ПЭНП	ПММА	ПП	ПС	ТПУ	ПВХ	ПЭГФ
АБС	++	-	-	++	+	+	++	+	+	++	++	++
СЭВА		++			++	++		++	++			-
ПА-6			++		-	-		-	+	++		
ПК	++			++	+	+		+	+	++	++	++
ПЭВП	+	++	-	+	++	++	-	+	+	+	-	
ПЭНП	+	++	-	-	++	++	-	++	+	+		
ПММА	++				-	-	++	-	+		++	
ПП	+	++	-	+	+	++	-	++	+	+		
ПС	+	++	+	+	+	+	+	+	++	+	-	
ТПУ	++		++	++	+	+		+	+	++	++	

Окончание табл. 1

ПВХ	++	+		++	+		++	–		++	++	
ПЭТФ	++			++								++

Примечание.

++ хорошая адгезия, + плохая адгезия, – нет адгезии.

Таблица 2

Совместимость полимеров

Полимер	АБС	ПА-6	ПЭ	ПММА	ПП	ПВХ	ТПУ
АБС	+	+-	+-	+	+-	+	+
ПА-6	+-	+	+-	+-	+-	–	+
ПЭ	–	+-	+	–	+	+-	+-
ПММА	+	+-	+-	+	+-	+-	+-
ПП	–	+-	+-	+-	+	+-	+-
ПВХ	+	+-	+-	+	+-	+	+
ТПУ	+	+	+-	+	+-	+	+

Примечание.

+ хорошо совместимые в любом соотношении, +- совместимые при малой концентрации добавляемого компонента, – несовместимые.

3. КЛАССИФИКАЦИЯ ПЛАСТМАСС

Структурная классификация. Полимерные материалы различаются по молекулярной структуре и физическому состоянию. Свойства термопластичных полимеров связаны с их молекулярным строением, непосредственно определяющим структуру и физическое состояние полимеров. Молекулярная структура термопластов, состоящих из линейных или разветвленных макромолекул, описывается химической природой и строением звеньев, образующих основную цепь макромолекулы, регулярностью чередования звеньев и разветвленностью цепи, средней молекулярной массой и наличием в полимере макромолекул с различной молекулярной массой и их распределением по объему (полидисперсность). Молекулярная структура формируется на стадии синтеза полимера и определяется природой исходных мономеров, методом и условиями синтеза и механизмом протекающих при этом реакций.

Мерой длины цепной молекулы служит молекулярная масса. Понятия молекулярной массы полимера и низкомолекулярного соединения неадекватны. Различие обусловлено тем, что синтетические полимеры представляют собой смесь гомологов молекул одинакового состава, но различных степеней полимеризации, т. е. различные молекулярные массы, имеющие полимолекулярность, или полидисперсность синтетических высокомолекулярных соединений обусловлена особым характером реакций их получения.

Термопласты различаются по химической структуре звеньев макромолекул и могут быть:

- карбоцепными (полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, политетрафторэтилен (фторопласт-4), полистирол и его сополимеры, полиакрилаты);
- гетероцепными ((простые полиэфиры (полифениленоксид, полисульфон), полиацетали (полиформальдегид), сложные полиэфиры (поликарбонаты), полиамиды)).

Карбоцепные полимеры, получаемые полимеризацией мономеров по радикально-цепному механизму, характеризуются разветвленной нерегулярной структурой макромолекул с высокой полидисперсностью, а синтезированные по ионно-цепному механизму на твердых катализаторах — неразветвленной стереорегулярной структурой с малой полидисперсностью.

Гетероцепные полимеры, получаемые поликонденсацией

бифункциональных мономеров или ионной полимеризацией циклических мономеров, обладают неразветвленной линейной структурой макромолекул. Средняя молекулярная масса промышленных марок термопластов подбирается эмпирически для обеспечения оптимального сочетания технологических и эксплуатационных свойств.

По структуре полимеры подразделяются на аморфные и частично кристаллические.

Аморфные полимеры – полимеры, для которых характерно неупорядоченное расположение макромолекул (ближний порядок, пачки и глобулы). Аморфные полимеры в неокрашенном состоянии прозрачны, как стекло.

Частично кристаллические полимеры – полимеры, для которых характерно упорядоченное расположение макромолекул (дальний порядок, сферолиты, монокристаллы). Вся структуру частично кристаллического полимера можно представить как дефектный кристалл или как сложное сочетание кристаллических и аморфных участков различной степени упорядоченности.

Термические и механические свойства полимера в значительной степени зависят от расположения мономерных звеньев в полимерных цепях. Если цепи имеют регулярное строение и расположены параллельно друг другу (например при ориентационном вытягивании с отжигом при производстве синтетических волокон), полимеры могут сильно кристаллизоваться. Чем выше степень кристалличности, тем тверже продукт, выше его температура размягчения и больше устойчивость к набуханию и растворению. Низкая степень кристалличности характерна для более мягких продуктов, с более низкими температурами тепловой деформации и повышенной растворимостью.

В зависимости от температуры полимеры могут находиться в трех физических состояниях: стеклообразном (твердое тело), высокоэластическом (каучукоподобное тело) и вязкотекучем (вязкая жидкость).

Классификация пластмасс по эксплуатационным свойствам. Все пластмассы могут классифицироваться по химической структуре, по технологическим свойствам, по областям применения. Классификация по областям применения выделяет несколько потребительских групп, которые включают в себя материалы, сходные по основным эксплуатационным признакам или

совокупности близких свойств, являющихся наиболее значимыми или обязательными для данной области применения. В соответствии с этой классификацией можно выделить ударопрочные материалы ($A_n > 20 \text{ кДж/м}^2$), теплостойкие ($T_v > 150^\circ\text{C}$), морозостойкие ($T_v < -40^\circ\text{C}$), пластмассы электрорадиотехнического назначения с высоким значением объемного электрического сопротивления ($> 10 \text{ Ом}\cdot\text{м}$) и др. Пластмассы для работы под воздействием длительных значительных статических нагрузок называются конструкционными жесткими материалами.

В настоящее время к конструкционным полимерам относятся пластмассы, имеющие сравнительно высокий модуль упругости (высокую эластичность), повышенную жесткость и малую деформативность (малую ползучесть). Это определяет стабильность работы конструкции во времени при воздействии механических нагрузок и температуры.

Существует классификация по совокупности параметров эксплуатации. Согласно ей, все пластмассы делятся на две большие группы – общетехнического назначения и инженерно-технического (инженерные пластики) (рис. 1, табл. 3).

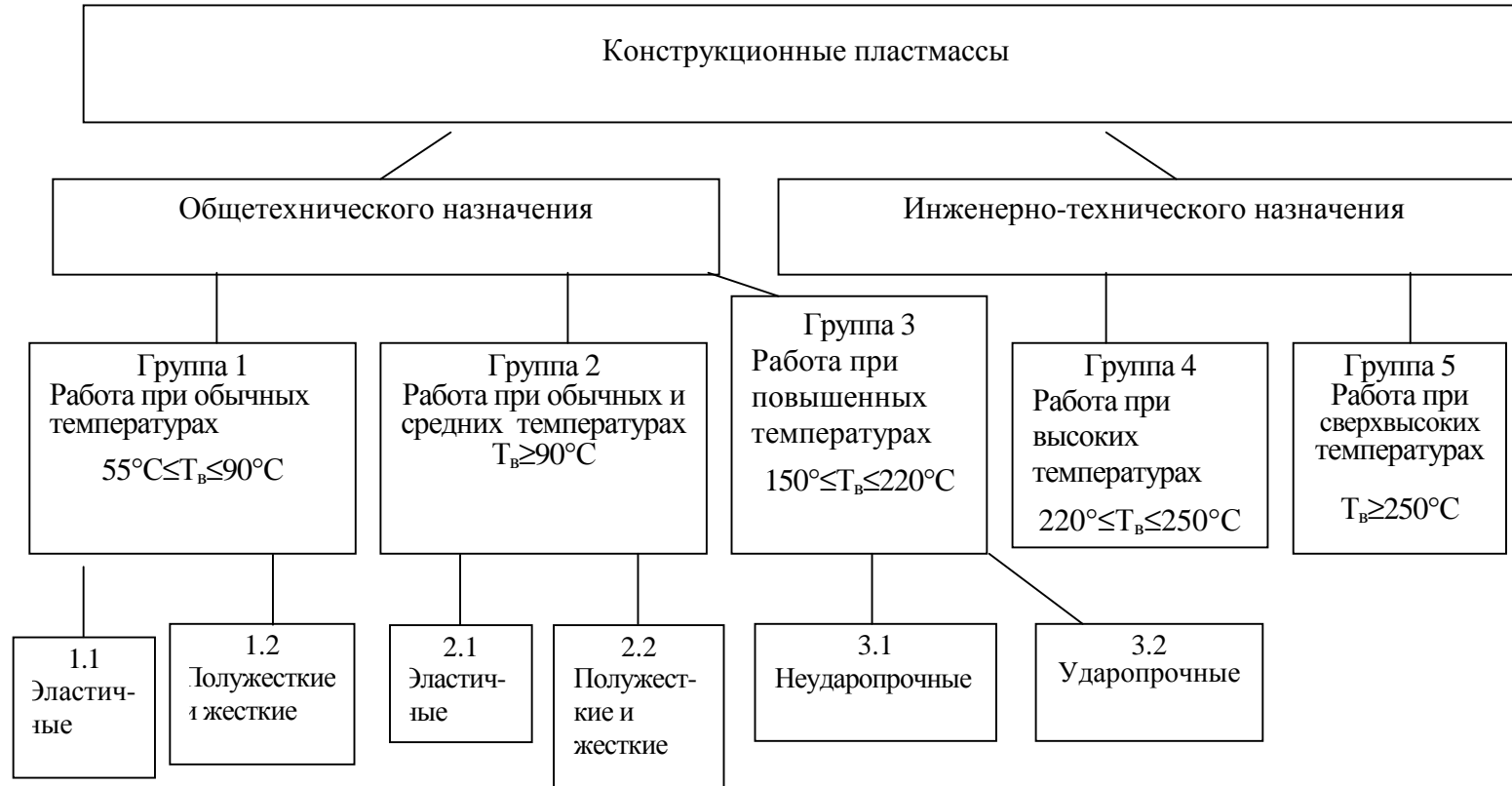


Рис.1. Классификация пластмасс по эксплуатационным свойствам

**Классификация пластмасс по совокупности параметров
эксплуатации**

Основные свойства	Пластмассы общетехнического назначения	Пластмассы инженерно-технического назначения
Тв (теплостойкость по Вика)	< +150°C	> +150°C
Тэ (максимальная температура эксплуатации)	< +60°C	≥ +60°C
$\sigma_{тр}$ (предел текучести при растяжении)	< 35 МПа	≥ 35 МПа
Ер (модуль упругости при растяжении)	< 900 МПа	≥ 900 МПа
Еп (модуль ползучести)	< 550 МПа	≥ 550 МПа
Нб (твёрдость по Брюнелю)	< 60 МПа	≥ 60 МПа
Ан (ударная вязкость)	< 5 кДж/м ²	≥ 5 кДж/м ²

Подгруппу 1.1 составляют пластифицированный ПВХ, пенополиэтилен, сополимер этилена с винилацетатом (сэвилен); подгруппу 1.2 – пенополистирол, этролы (ацетилцеллюлозный АЦЭ и ацетобутиратцеллюлозный АБЦЭ), сополимеры винилхлорида, сополимер стирола типа МСН и др.

Ко второй группе относятся ПЭВД, сополимер этилена с пропиленом СЭП, полиуретаны (подгруппа 2.1); ПЭНД, полипропилен ПП, стирольные пластики – ПС, УПС, АБС, фторопласты, ПММА (подгруппа 2.2).

Подгруппу 3.1 составляют термореактивные пластмассы на основе фенолформальдегидных и карбамидных смол, пресс-порошки и премиксы на основе эпоксидных смол.

В подгруппу 3.2 входит большинство типов полиамидов – ПА-6, ПА-610, ПА-12, поликарбонат, полиформальдегид и его сополимеры, полибутилентерефталат (ПБТФ), полифениленоксид (ПФО), полисульфон, слоистые материалы на основе фенолформальдегидных и карбамидных смол.

К четвертой группе относятся ПА-66, полиэтилентерефталат (ПЭТФ), стеклотекстолиты на основе фенолформальдегидных и эпоксидных смол и др.

Пятую группу составляют фенилоны, полиимиды, композиционные материалы на основе кремнеорганических смол и стеклотекстолиты на их основе. Основным отличием полимерных материалов от традиционных конструкционных является зависимость их свойств от температуры, нагрузки, скорости приложения и времени ее воздействия.

4. ИЗГОТОВЛЕНИЕ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Получение полимеров – только первая стадия изготовления технических продуктов (изделий), обладающих необходимыми качествами. С помощью различных добавок – пластификаторов, стабилизаторов, наполнителей, красителей, отвердителей и других веществ –

свойства полимеров могут быть в значительной степени модифицированы в соответствии с требованиями, предъявляемыми различными отраслями техники. Материалы на основе полимеров, совмещенных с пластификаторами, наполнителями, стабилизаторами и т. д., называют пластмассами.

На свойства пластмасс не меньшее влияние, чем добавки, оказывает правильный выбор метода и технологического режима переработки полимера с учетом его физических свойств и структурных особенностей.

Выбор способа переработки определяется поведением полимера под действием высокой температуры. Термопластичные полимеры способны под влиянием повышенной температуры размягчаться, переходить в пластическое состояние, принимать желаемую форму, сохранять ее при охлаждении и снова размягчаться при нагревании. К ним относятся полиолефины и их производные, полиакрилаты, полиамиды, полиэферы линейного строения, полимочевины, полиуретаны и т. д.

Жидкие олигомеры, а также полимеры, размягчающиеся при нагревании и способные при этом необратимо переходить в неплавкое и нерастворимое состояние вследствие химических реакций, протекающих под влиянием высокой температуры или катализаторов, относятся к типу термореактивных.

Наиболее прогрессивными способами переработки термопластических материалов являются литье под давлением и экструзия.

Для термореактивных полимеров широко используются различные способы прессования в присутствии разнообразных наполнителей, а также литье под давлением и экструзия на червячных машинах.

Выбор метода переработки определяется также конфигурацией изделия и условиями его применения. Температурные условия

переработки полимера устанавливаются на основании данных термомеханических кривых (кривых зависимости деформации от температуры), индекса расплава, скорости отверждения.

В процессе переработки пластика в изделия разнообразными методами получают мелкие и крупногабаритные детали различного назначения, профильные изделия, пленочные материалы и т. п. Применение тех или иных методов переработки определяется физико-химическими свойствами полимерного материала или композиции на его основе, формой изделия и областью его использования. Метод переработки должен обеспечить максимальную реализацию полезных свойств полимера.

Технические детали и предметы широкого потребления из полимеризационных полимеров изготавливаются главным образом литьем под давлением, реже прессованием. Профильные изделия технического назначения изготавливаются экструзией. Пленочные и листовые материалы можно получить различными методами: комбинированием экструзии с последующей механической и пневматической вытяжкой, вальцеванием, каландрованием и т. п. Изделия из листовых и пленочных материалов обычно изготавливаются путем штамповки, механической вытяжки, вакуумного и пневматического формования.

Необходимо отметить огромную роль наполнителей в модификации свойств как терморезистивных, так и термопластичных материалов полимеризационного и поликонденсационного типа. Стекланную ткань, рубленое стекловолокно, стекловату, кварцевый песок все чаще используют для изготовления изделий с повышенными физико-механическими свойствами.

Особое значение имеют газообразные наполнители в производстве поро- и пенопластов.

Одним из перспективных методов регулирования структуры полимеров является введение в них искусственных центров кристаллизации, чаще всего мелкодисперсных соединений тугоплавких металлов (оксидов, нитридов и т. д.).

Велико значение так называемого «легирования», позволяющего малыми добавками полимерных материалов существенно влиять на свойства изделий.

Для оценки физико-механических свойств полимерных материалов разработано много разнообразных методов испытаний как в статических, так и в динамических условиях.

Таким образом, получение конечного продукта с заданными свойствами определяется всеми стадиями процесса, начиная с синтеза полимера и заканчивая изготовлением изделий.

Интересным свойством многих полимеров, таких, как полиэтилен, полиизобутилен, полистирол, полиметилметакрилат, а также многих сополимеров этих мономеров, является способность деполимеризоваться, превращаясь частично или полностью в мономеры. Некоторые из них после очистки вновь способны к полимеризации с образованием полноценных продуктов. Это позволяет использовать отходы, получающиеся при переработке.

Другие полимеры, например поливинилацетат, поливинилхлорид, поливиниловый спирт, при нагревании до высокой температуры не деполимеризуются до мономера, а деструктируются с образованием различных жидких, твердых и газообразных продуктов.

Стабильность свойств изделий из пластмасс и их долговечность зависят от таких факторов, как температура эксплуатации, влажность, уровень возникающих напряжений от действия внешних сил, уровень остаточных напряжений, определяемых условиями переработки, скорость приложения нагрузки, время ее воздействия, наличие концентраторов напряжений и т. д.

5. МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Часто при разработке технологического процесса производства нового вида изделия приходится ориентироваться на образец, происхождение которого не всегда известно. Не всегда по внешнему виду изделия и характерным признакам можно определить тип материала, поэтому полезно иметь представление о методах идентификации полимерных материалов.

Природу полимерного материала обычно определяют химическими методами в специальных лабораториях, оснащенных соответствующими приборами, реактивами и методиками проведения анализа.

Для определения природы полимерного материала по образцу готового изделия проводят качественный и количественный анализ материала и идентификацию с известными типами полимеров по следующей схеме:

1. Внешний осмотр образца, анализ его фазового и физического состояния.
2. Определение растворимости в различных растворителях.
3. Анализ поведения образца в пламени.
4. Пиролиз образца, идентификация продуктов пиролиза.
5. Идентификация по цветным качественным реакциям полимеров.
6. Определение химического состава отдельных классов полимеров с помощью качественных и количественных реакций.

Внешний осмотр образца. Прежде всего отмечают внешний вид образца, его физическое состояние, цвет, запах, прозрачность, твердость и эластичность. Цвет образца не является достоверной характеристикой принадлежности образца полимера к тому или иному классу, поскольку красители, пигменты и добавки могут изменить природную окраску полимера. Однако для фенопластов коричневый и черный цвета являются естественными. Черный цвет отличает и фурановые полимеры, и ПКМ на их основе.

Твердые полимерные образцы (без наполнителя) можно различить по разнице в плотности следующими дополнительными испытаниями. В один из двух стаканов вместимостью 100 мл наливают 70 мл дистиллированной воды, в другой – раствор тиосульфата натрия (70 г тиосульфата натрия в 60 мл воды).

Образец размером не более

2 x 10 x 10 мм помещают вначале в стакан с водой. В зависимости от плотности образец либо погрузится на дно стакана, либо будет плавать на поверхности воды. Образцы, погрузившиеся на дно, извлекают из стакана с водой и помещают в стакан с раствором тиосульфата натрия. На этот раз на дно опускаются образцы, плотность которых больше 1100 кг/м^3 , остальные плавают на поверхности раствора.

Образцы, опустившиеся на дно емкости с раствором тиосульфата натрия, можно затем опустить в 26%-ный раствор поваренной соли. На дно емкости в этом растворе будут опускаться образцы, плотность которых больше 1200 кг/м^2 (табл. 4).

Таблица 4

Структура, температура плавления и плотность полимеров

Полимер	Структура	Температура плавления, °С	Плотность, кг/м^3	Идентификация по плотности	
				вода	р-р тиосульфата натрия
Полипропилен	Частично кристаллический	160–168	900–910	Плавает	
Полиэтилен высокой плотности	Частично кристаллический	130–140	950–960	Плавает	
Полиэтилен низкой плотности	Частично кристаллический	105–115	920–930	Плавает	
Полистирол	Аморфный		1060–1080	Тонет	Плавает
Ударопрочный полистирол	Аморфный		1040–1060	Тонет	Плавает
АБС-пластик	Аморфный		1020–1050	Тонет	Плавает
Полиамид	Частично кристаллический	215–217	1130–1140	Тонет	Тонет
Поликарбонат	Аморфный		1180–1200	Тонет	Тонет
Полиметилметакрилат	Аморфный		1190–1200	Тонет	Тонет

Поливинил-хлорид	Аморфный		1250–1380	Тонет	Тонет
------------------	----------	--	-----------	-------	-------

Полиэтилен-терефталат	Частично кристаллический	225–260	1370	Тонет	Тонет
Полиоксиметилен	Частично кристаллический	164–167	1420	Тонет	Тонет

Определение растворимости образца. Некоторые сведения о принадлежности образца к тому или иному типу полимеров можно получить, анализируя растворимость полимеров в органических растворителях и некоторых кислотах (табл. 5).

Для определения растворимости 0,5 г измельченного образца помещают в пробирку, добавляют 5–10 мл растворителя, встряхивают и оставляют стоять на несколько часов; отмечают степень растворения – полное, частичное, набухает, не растворяется.

На первой стадии растворения полимер обычно набухает, а затем набухшая твердая фаза переходит в раствор. Если образец растворяется частично, определяют растворимость при нагревании (в колбе с обратным холодильником). Если образец не растворяется, необходимо удвоить количество растворителя.

При определении растворимости необходимо учитывать, что у полимеров она зависит не только от молекулярного веса, но и от многих других факторов. Растворимость отдельных компонентов исследуемого образца может быть использована в дальнейшем для разделения его на составные части.

Результаты, полученные после проведения растворения, сравнивают с таблицей. Для идентификации полимеров по растворимости целесообразно пользоваться схемой поведения полимеров в шести наиболее применяемых и доступных растворителях.

Образец +толуол:

- образец нерастворим, толуол сливается.

Образец + этилацетат:

- в случае набухания.

Смесь (образец + этилацетат) + тетрахлорметан:

- если образец растворяется, то это поливинилацетат или поливинилбутираль;
- если образец нерастворим, то это могут быть нитрат целлюлозы, сополимер винилхлорида с винулацетатом или поливинилформаль,

не растворяется – этилацетат сливается.

Образец + вода:

- если полимер растворим – это поливиниловый спирт;
- если нерастворим – вода сливается.

Образец + тетрахлорметан:

- если не растворяется – это поликарбонат;
- в случае начала растворения или набухания.

Смесь (образец + тетрахлорметан) + циклогексанон:

• при растворении можно идентифицировать поливинилхлорид, сополимерстирола с акрилонитрилом или винилхлорида с акрилонитрилом. Если образец не растворяется, то это может быть полиамид, полиформальдегид или политетрафторэтилен.

Если растворение в толуоле началось:

Смесь + метиловый спирт:

- если растворился образец, то это этилцеллюлоза;
- в случае неполного растворения: метиловый спирт сливается;

Смесь (образец + толуол) + этилацетат:

- если растворение началось:

Смесь (образец + толуол + этилацетат) + тетрахлорметан:

- в случае полного растворения – это или полистирол, или поли- α -метил стирол;
- если нет: полиметилакрилат или полиизобутилен.

Этилацетат из смеси (образец + толуол + этилацетат) сливают, добавляют тетрахлорметан:

- в случае полного растворения образца – полиизобутилен;
- если образец нерастворим – полиэтилен или полипропилен.

Характеристика поведения образца в пламени. Небольшое количество материала осторожно вносят на предварительно прокаленной медной петле в среднюю часть бесцветного пламени газовой горелки и наблюдают его поведение при нагревании. Если образец воспламеняется и горит, поднимают петлю с образцом на 5–6 см вверх. Отмечают характерные особенности горения: воспламеняемость, обугливание, плавление, запах, цвет и форму пламени, наличие копоти, дыма, самогашение, образование сублимата, а после длительного прокаливания – наличие золы, ее окраску и т. п. Например, желтое сильно коптящее пламя характерно для полимеров, разлагающихся при горении на ароматические углеводороды; образование белой золы или обильного белого дыма указывает на присутствие

кремнийорганических соединений. Характеристики горения полимеров приведены в табл. 6.

Таблица 5

Растворимость полимерных материалов

Полимер	Ацетон	Бензол	Толуол	Этилацетат	Тетрахлор-метан	Циклогексанон	Метиловый спирт	Диметил-формамид	Кислоты	
									Муравьиная	Уксусная
Полиэтилен	Н	Н	Рг	Н	Н	Н	Н	Н	-	Н
Полипропилен	Н	Н	Рг	Нб	Н	Н	Н	Н	-	Н
Полистирол	Нб	Р	Р	Нб	Р	Нб	Н	Р	Н	Н
Поликарбонат	Нб	Нб	Н	-	Н	Н	Н	Р	Н	Н
Полиамид	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Р	Р	Р
Поливинилхлорид	Нб	Нб	Нб	Нб	Н	Р	Н	Н	Н	Н
Полиакрилат	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Н	Н	-	-
Полиметил-метакрилат	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Н	Н	-	Р
Поливинилацетат	Р	Р	Нб	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р
Полиэтилен-терефталат	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Рг	Н	Н
АБС-пластик	Н	Нб	Р	Н	Н	Н	Н	Р	Н	Н

Примечание.

Р – растворим, Н – нерастворим, Нб – набухает, Рг – растворим при нагревании

Таблица 6

Характеристика горения полимеров

Полимер	Проба на сгорание			Свойства продуктов разложения	
	Поведение в пламени	Характеристика пламени	Характер горения	Цвет	Запах
1	2	3	4	5	6
Полиэтилен: – высокого давления НП – низкого давления ВП	Воспламеняется легко. Горит и после удаления из пламени	Голубое, ярко светящееся с желтой верхушкой, середина пламени голубая	Небольшое количество копоти, без образования сажи, расплав капает, капли горят	Белые пары	Горящего парафина (потушенной свечи)
Полипропилен	Воспламеняется легко. Горит и после удаления из пламени	Светящееся с желтой верхушкой, сердцевина пламени голубая	Небольшое количество копоти, без образования сажи, расплав капает	Белые пары	Горящего парафина, но более ароматический, дегтеподобный
Сополимер этилена с винилацетатом (сэвилен)	Горит и после удаления из пламени	Желтое	Небольшое количество копоти, расплав капает		Уксусной кислоты и горящего парафина

Полимер	Проба на сгорание			Свойства продуктов разложения	
	Поведение в пламени	Характеристика пламени	Характер горения	Цвет	Запах
Полиметил-метакрилат	Воспламеняется легко. Горит и после удаления из пламени	Синее с белой верхушкой, небольшое количество копоти	Горит с потрескиванием без образования сажи		Сильный цветочно-плодовый

Продолжение табл. 6

1	2	3	4	5	6
Полистирол (ПС) Ударопрочный полистирол	Вспыхивает при поджигании, горит легко. Горит и после удаления из пламени	Оранжево-желтое, светящееся	Плавится, горит с образованием большого количества сажи	Белые пары тяжелее воздуха	Сладковатый цветочный с оттенком запаха бензола. Запах корицы, если уколоть раскаленной иглой

Акрилонитрилбутадиев стиральный пластик (АБС)	Вспыхивает при поджигании, горит легко. Горит и после удаления из пламени	Оранжево-желтое пламя	Плавится, горит с образованием большого количества сажи	Много копоти	Горящей резины и цветочный (стирола)
Полиамид	Воспламеняется легко. Горит и после удаления из пламени	Голубое пламя с желтой каймой	Белый дым, не содержащий сажи, плавится, течет нитью, образует пузыристые капли	Коричневый	Горящей растительности или сельдерея, жженого рога

Продолжение табл. 6

1	2	3	4	5	6
Полиэтилен-терефталат	Горит и после удаления из пламени	Желтое, светящееся	Горит с искрами, немного копоти. Стекают капли расплавленного полимера, застывающие в виде черных пластинок		Сладковатый

Полиуретан	Горит и после удаления из пламени	Синеватое с желтыми краями, светящееся	Легкий дым, течет по каплям	Бело-коричневатый	Острый
Полиформальдегид	Горит и после удаления из пламени	Синеватое	Без копоти, расплав капает		Очень резкий, формальдегида
Полиоксиметилен	Легко воспламеняется. Горит и после удаления из пламени	Голубоватый оттенок пламени	При горении образует капли, без образования сажи		Формальдегида, рыбы
Поликарбонат (ПК)	Воспламеняется с трудом. Горит вне пламени горелки, постепенно самозатухает	Желтое светящееся, беспокойное	Немного копоти, обугливается, образуются пузыри		Фенола, зачастую не имеет характерного запаха

Окончание табл. 6

1	2	3	4	5	6
---	---	---	---	---	---

Поливинилхлорид жесткий мягкий	Воспламеняется с трудом, при удалении из пламени горелки самопроизвольно затухает	Зеленовато-желтое, зеленое по кромке, горит с разбрасыванием	С копотью, с выделением сажи без образования капель	Белые пары	Резкий (хлороводорода)
Политетрафторэтилен (фторопласт)	Не горит, разлагается				Резкий (фтороводорода)
Кремний органический эластомер	Горит, но при удалении из пламени горелки гаснет	Желтое	Без копоти, белый дым		Формальдегида
Фенол-формальдегидные смолы	Горит с трудом, только в пламени горелки, постепенно гаснет	Желтое со светло-голубыми кромками	При горении вздувается, трескается, горит с разбрасыванием	Различный	Смешанный карболки (фенола) и формальдегида
Меламино-формальдегидные смолы	Не горит, горит с трудом, иногда горючие наполнители	Желтоватое	Белые края, обугливается, горит с потрескиванием	Белый	Смешанный аммиака и формальдегида; селедки (так пахнут амины)

Сопоставив наблюдения за поведением образца с данными табл. 6, можно сделать соответствующие выводы о природе полимерного образца.

Пиролиз. Для пиролиза в пробирку или реторту из термостойкого стекла помещают 1–2 г исследуемого материала и быстро нагревают его на газовой горелке. Газообразные продукты пиролиза пропускают через дистиллированную воду. По окончании пиролиза пробирку обмывают 23 мл дистиллированной воды и соединяют этот раствор с дистиллятом. По индикатору определяют реакцию полученного водного раствора. На стенках пробирки для пиролиза конденсируются жидкие продукты разложения, иногда оседают кристаллы.

Во время пиролиза образца в пробирке проверяют реакцию образующихся летучих продуктов с помощью увлажненной индикаторной лакмусовой бумаги. Слабокислые пары образуются при разложении углеводных полимеров, например нитрата и ацетата целлюлозы. Сильнокислые пары выделяются при разложении поливинилхлорида, поливинилиденхлорида, хлорированного полиэтилена. Щелочная реакция характерна для азотсодержащих полимеров. Нейтральные продукты деструкции выделяются при пиролизе полиолефинов силоксанов, полиэфиров, изопреновых и бутадиеновых каучуков.

При анализе полимеризационных смол, плавящихся в процессе пиролиза, отгоняют мономеры и затем идентифицируют их по плотности, показателю преломления, специфическим реакциям, элементному анализу и т. д. Водный раствор продуктов пиролиза исследуют с помощью цветных качественных реакций на предмет обнаружения отдельных низкомолекулярных соединений.

Цветная реакция на полимеры. Многие полимерные материалы при добавлении уксусного ангидрида и серной кислоты образуют различно окрашенные соединения. Окраски некоторых полимеров приведены в табл. 7.

Таблица 7

**Окраска некоторых полимеров по реакции
Либермана – Шторха – Моравского**

Окраска	Полимеры
---------	----------

Отсутствует	Полиэтилен, полипропилен, полиамиды, поликарбонаты, полиформальдегид, полистирол, ПММА, АБС
-------------	---

Окончание табл. 7

Медленно становится светло-коричневой	Полиметилакрилат
Медленно синееет, затем зеленеет	Поливинилхлорид

Определение химического состава отдельных классов полимеров с помощью качественных и количественных реакций.

Определение химического состава полимерного вещества проводится в несколько этапов. На первом этапе проводится качественное обнаружение отдельных элементов. На втором этапе после проведения всех предварительных испытаний и практически полной идентификации вида полимерного материала и его химической номенклатуры проводятся качественные и количественные определения наличия отдельных функциональных групп.

Для идентификации полимерной основы композиций также используются различные методы: простые, основанные на исследовании физико-химических и физико-механических свойств полимеров, химические, инструментальные. Наибольшее распространение из инструментальных методов получили ИК-спектроскопия, пиролитическая газовая хроматография, ЯМР-спектроскопия. Применяются газовая, тонкослойная, гельпроникающая хроматография, хроматомасс-спектроскопия, пиролитическая масс-спектроскопия, термический анализ, а также разнообразные комбинации этих и других методов. Инструментальные методы позволяют значительно сократить время анализа и снизить предел обнаружения ряда анализируемых компонентов.

6. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Лабораторная работа № 1 ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИСТИРОЛА ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ СТИРОЛА В СУСПЕНЗИИ

Цель работы – изучить технологию получения полистирола суспензионной (гранульной) полимеризацией и механизм синтеза этого полимера в присутствии инициатора пероксида бензоила.

Исходные продукты: стирол (свежеперегнаный) – 10 г; пероксид бензоила – 0,2 г; поливиниловый спирт – 0,34 г; вода (дисциллированная) – 60 мл.

Оборудование: пробирка диаметром 45 мм и высотой 190 мм, имеющая боковой отвод и снабженная герметическим затвором, механической мешалкой и обратным холодильником (рис. 2); химический стакан емкостью 1 л; воронка Бюхнера; вакуум – сушильный шкаф.

Порядок выполнения работы

В пробирке прибора для гранульной полимеризации (рис. 2) растворяют в дисциллированной воде при нагревании до 60°C поливиниловый спирт. Затем отдельно в стироле растворяют пероксид бензоила.

После растворения пероксида бензоила стирол с инициатором заливают в пробирку, в охлажденный до комнатной температуры водный раствор поливинилового спирта, включают мешалку, пускают воду в холодильник и пробирку нагревают на водяной бане* до 80°C. Скорость мешалки регулируют с таким расчетом, чтобы стирол разбивался на отдельные шарики (гранулы) небольшой величины, не соединяясь в общую массу. Установленную постоянную скорость мешалки необходимо поддерживать в течение всего процесса полимеризации, не допуская перерыва в работе и остановки мешалки во избежание слипания шариков и образования бесформенного комка полимера.

Температуру в бане рекомендуется поддерживать точно 80°C, не допуская перегрева. Процесс полимеризации обычно заканчивается через 3–4 ч. Контролем окончания реакции может служить опускание

шариков полистирола на дно пробирки вследствие увеличения их плотности. Если при остановке мешалки гранулы не опускаются, то реакцию продолжают.

Готовый продукт извлекают из реакционного сосуда, отфильтровывают, промывают теплой водой, высушивают и взвешивают.

Задания: 1. Синтезировать полимер по предложенной технологии. 2. Определить выход полимера в процентах по отношению к взятому для полимеризации стирола. 3. Описать механизм полимеризации стирола в присутствии пероксида бензоила. 4. Оформить работу.

Примечание. В качестве водяной бани применяют химический стакан, через прозрачные стенки которого удобно наблюдать за образованием гранул в процессе полимеризации.

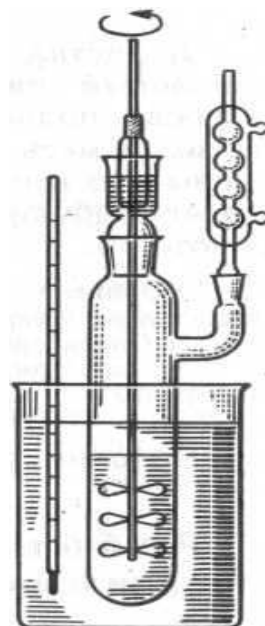
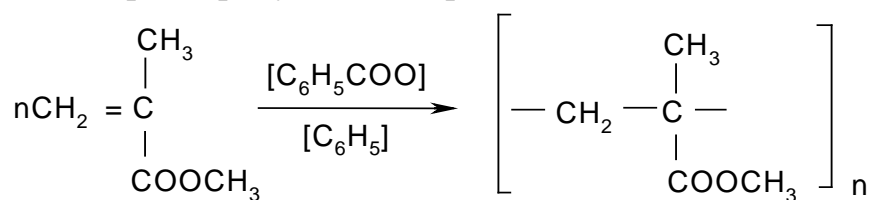


Рис. 2

Лабораторная работа № 2 ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ В БЛОКЕ

Цель работы – изучить технологию получения полиметилметакрилата блочной полимеризацией и механизм синтеза этого полимера в присутствии пероксида бензоила.



Исходные продукты: метилметакрилат – 100 г; пероксид – 0,2 г; дибутилфталат – 10 г.

Оборудование: трехгорлая колба, снабженная мешалкой с герметическим затвором, обратным холодильником и термометром; водяная баня; стеклянные формы; термошкаф или водяной термостат.

Порядок выполнения работы

В трехгорлую колбу загружают метилметакрилат, в котором предварительно растворены пероксид

бензоила и дибутилфталат. Включают мешалку, пускают воду в холодильник и нагревают содержимое колбы на водяной бане при 80 – 85°C до образования густого сиропообразного продукта.

Полученный форполимер охлаждают, разливают в стеклянные формы и окончательно полимеризуют в термошкафу или водяном термостате при 55 – 65°C до образования однородных, твердых, прозрачных образцов органического стекла.

После окончания полимеризации формы размачивают в теплой воде (40°C) и вынимают готовые листы органического стекла.

Изготовление форм. Изготавливают 2–3 стеклянные формы размером 13×18 см с величиной просвета 1–3 мм.

На хорошо очищенную, промытую спиртом сухую стеклянную пластинку укладывают по углам четыре кусочка поливинилхлоридного пластика размером 10×15 мм соответствующей толщины, обернутые в целлофан или кальку.

На эту пластинку сверху кладут вторую чистую сухую стеклянную пластинку такого же размера так, чтобы края обеих пластинок совпали. Торцевые части пластинок оклеивают полосками кальки, промазанной крахмальным или козеиновым клеем.

Изготовленную стеклянную форму высушивают в сушильном шкафу при температуре не выше 50°C во избежание коробления наклеенной кальки. Чтобы придать склеенной форме большую прочность и избежать утечки мономера, после сушки на кальку наклеивают слой плотной (кабельной) бумаги и вновь высушивают форму при 50°C.

Продлав в форме небольшое отверстие, заливают в нее приготовленный для полимеризации сиропообразный полимер так, чтобы он не доходил до верхнего края формы на 1–1,5 см.

Примечание. Для получения окрашенного органического стекла перед началом нагревания в мономере растворяют около 0,07 г красителя (судановый красный или судановый оранжевый). Блочный полиметилметакрилат хорошо поддается поверхностному окрашиванию спиртовыми растворами органических красителей при нагревании.

Для изготовления стеклянных форм можно применить другие материалы прокладок и клей, выдерживающие условия полимеризации.

Задания: 1. Синтезировать полимер в виде твердых прозрачных стекол. 2. Определить твердость материала, стойкость к органическим растворителям, кетонам, уксусной и муравьиной кислотам. 3. Офор-

мить работу.

Лабораторная работа № 3 ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ ВИНИЛАЦЕТАТА В БЛОКЕ

Цель работы – изучить технологию получения поливинилацетата блочной полимеризацией и механизм синтеза полимера в присутствии инициатора пероксида бензоила.

Исходные продукты: винилацетат – 30 г; пероксид бензоила – 0,03 г.

Оборудование: круглодонная колба, снабженная обратным холодильником; водяная баня.

Порядок выполнения работы

В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, загружают винилацетат и пероксид бензоила и перемешивают жидкость до полного растворения инициатора. Затем колбу помещают в водяную баню, пускают воду в холодильник и нагревают до 70–75°C. Эту температуру поддерживают в течение 2 ч до образования в колбе прозрачной густой неперетекающей массы.

Ход реакции полимеризации контролируют по изменению вязкости и показателя преломления. Показатель преломления готового полимера должен быть равен около 1,4665.

Полимер используют для получения поливинилового спирта.

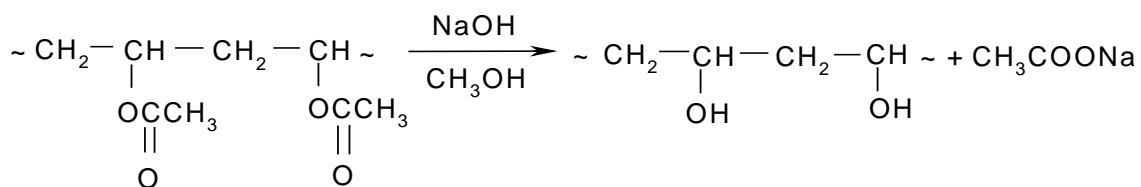
Примечание. Показатель преломления следует определять через каждые 15 мин после начала реакции полимеризации.

Задания: 1. Получить полимер по указанной технологии. 2. Определить показатель преломления полученного полимера. 3. Описать механизм полимеризации винилацетата в присутствии пероксидного инициатора. 4. Оформить работу.

Лабораторная работа № 4 ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА ОМЫЛЕНИЕМ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА

Цель работы – изучить технологию получения поливинилового спирта щелочным методом и механизм омыления поливинилацетата щелочью.

Реакция протекает по схеме



Исходные материалы: поливинилацетат – 30 г; едкое кали – 22,5 г; спирт (этиловый или метиловый для растворения щелочи) – 190 г; спирт (для растворения полимера) – 90 г.

Оборудование: трехгорлая колба, снабженная мешалкой и капельной воронкой; воронка Бюхнера; вакуум – эксикатор.

Порядок выполнения работы

22,5 г КОН или соответствующее количество NaOH растворяют в 190 г спирта. Приготовленный поливинилацетат растворяют в 90 г спирта и раствор вливают в капельную воронку.

Спиртовой раствор щелочи помещают в круглодонную колбу с тубусом, снабженную мешалкой, и при перемешивании из капельной воронки добавляют по каплям спиртовой раствор поливинилацетата. Реакция омыления при комнатной температуре идет 1,5–2 ч.

Осевший на дно колбы поливиниловый спирт извлекают, промывают спиртом до нейтральной реакции промывочного спирта, сушат при 40–50°C.

Задания: 1. Определить содержание ацетатных групп в полимере. 2. Определить растворимость полимера в воде. 3. Сделать качественный анализ полимера. 4. Оформить работу.

Качественный анализ поливинилового спирта проводят по окрашиванию пламени горелки. Поливиниловый спирт окрашивает пламя горелки в синеватый цвет.

Определение растворимости в воде. 0,5 г поливинилового спирта помещают в колбу, заливают восьмикратным количеством дистиллированной воды и нагревают при температуре не выше 50°C при перемешивании. Раствор не должен содержать взвеси нерастворимого остатка и набухших частиц.

Определение содержания ацетатных групп. В коническую колбу 200–250 мл помещают точную навеску полимера 2–2,5 г, растворяют ее в небольшом количестве дистиллированной воды и определяют кислотное число, титруя 0,5 н. NaOH в присутствии фенолфталеина (нейтрализация пробы). Затем к нейтрализованной

пробе прибавляют 15–20 мл 0,5 н. NaOH и кипятят раствор с обратным холодильником около 2 ч. По охлаждении пробы избыток щелочи оттитровывают 0,5 н. HCl, добавив несколько капель фенолфталеина. Одновременно проводят контрольный опыт без навески полимера.

Процентное содержание ацетатных групп (X) определяют по формуле

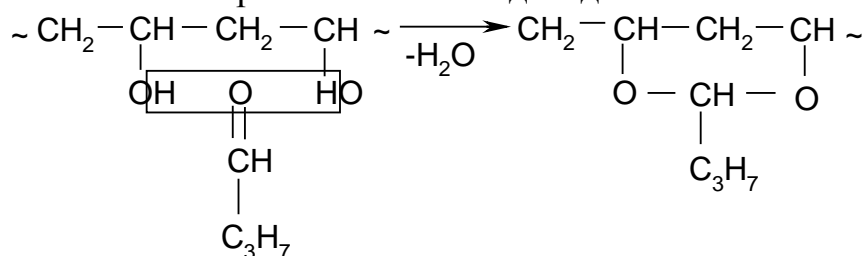
$$X = \frac{(a - b) \times K \times 0,0295 \times 100}{q},$$

где a – объем 0,5 н. HCl, израсходованный на титрование контрольной пробы, мл; b – объем 0,5 н. HCl, израсходованный на титрование пробы с навеской, мл; K – поправка к титру 0,5 н. HCl; q – навеска полимера, г; 0,0295 – коэффициент пересчета на группу CH_3COO , соответствующий 1 мл 0,5 н. NaOH.

Лабораторная работа № 5 ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ

Цель работы – изучить технологию получения поливинилбутираля и механизм синтеза полимера при взаимодействии поливинилового спирта и масляного ангидрида.

Поливинилбутираль получается при взаимодействии на поливиниловый спирт масляного альдегида:



Исходные продукты: поливиниловый спирт – 10 г; дистиллированная вода – 100 мл; серная кислота (пл. 1,84 г/см³); масляный альдегид.

Оборудование: четырехгорлая колба, снабженная мешалкой с герметическим затвором, обратным холодильником, капельной воронкой и термометром; стакан или плоскодонная колба; вакуум-сушилка.

Порядок выполнения работы

Поливиниловый спирт растворяют в дистиллированной воде (в соотношении 1:10) в четырехгорлой колбе прибора при нагревании на кипящей бане. Затем температуру понижают до 60°C и вводят серную кислоту из расчета получения 6%-ного раствора кислоты в реакционной смеси.

Количество масляного альдегида берется из расчета 70% от теоретического полного ацеталирования.

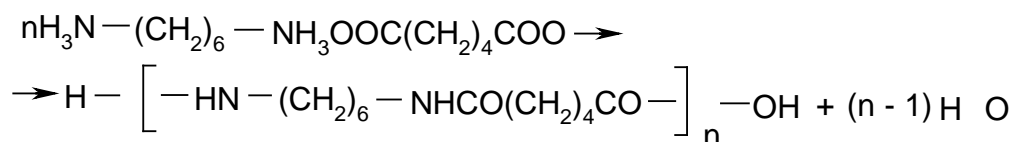
В ходе реакции поливинилбутираль выпадает в виде белой массы. Выпавший в осадок поливинилбутираль промывают водой, сушат под вакуумом при температуре 40°C и взвешивают.

Задания: 1. Рассчитать необходимое количество серной кислоты и масляного ангидрида. 2. Получить поливинилбутираль по предложенной технологии. 3. Определить выход полимера, растворимость его в спирте. 4. Поливом на металлическую пластинку 15%-ного раствора получить пленку. 5. Оформить работу.

Лабораторная работа № 6 ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИАМИДА 66 (НАЙЛОН) ИЗ СОЛИ АГ В РАСПЛАВЕ

Цель работы – изучить технологию получения полиамида поликонденсацией соли АГ в расплаве.

Реакция протекает по схеме



Исходные продукты: соль АГ – 50 г; уксусная кислота ледяная – 0,1 г; сухой лед; баллон с инертным газом (азотом).

Оборудование: четырехгорлая колба, снабженная механической мешалкой с герметическим затвором, обратным холодильником, ловушкой Дина – Старка, термометром и трубкой для ввода газа (рис. 3); электрический колбонагреватель.

Порядок выполнения работы

В колбу загружают соль АГ, уксусную кислоту, включают мешалку, пускают воду в холодильник и в непрерывном токе

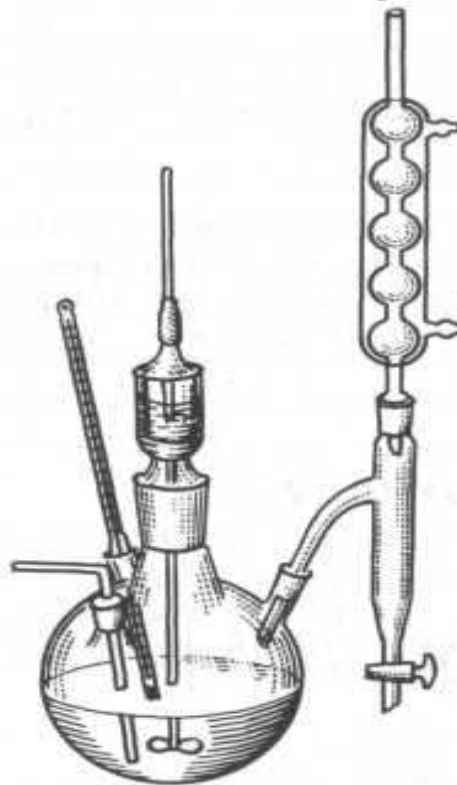
инертного газа нагревают содержимое колбы в колбонагревателе до получения расплава. После этого, не прекращая подачу инертного газа, 1,5–2 ч

продолжают нагревание. Конец реакции определяется по прекращению отгонки из реакционной массы воды, которая собирается в ловушке, а также по пробе на волокнообразование: если не образуется прочное волокно, реакцию продолжают еще 0,5–1 ч.

Температура реакции от начала плавления соли АГ до образования полиамида все время повышается. Ее необходимо регулировать так, чтобы реакционная масса все время находилась в расплавленном состоянии. Температура реакционной массы должна быть на 5–10°С выше температуры плавления полиамида, т. е. выше 250°С.

Готовый продукт выливают тонким слоем на сухой лед, где он застывает в твердую массу, представляющую собой роговидное вещество белого или желтоватого цвета.

Рис. 3



- Задания:
1. Синтезировать полиамид по предложенной технологии.
 2. Оформить работу.

Лабораторная работа № 7 ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИЭФИРА ИЗ ФТАЛЕВОГО АНГИДРИДА И ПЕНТАЭРИТРИТА

Цель работы – ознакомиться с технологией получения сложных насыщенных полиэфиров равновесной поликонденсацией.

Пентаэритрит имеет четыре первичные гидроксильные группы.

Реакция пентаэритрита с фталевым ангидридом протекает ступенчато: через стадию образования кислых эфиров с последующим образованием полимера пространственной структуры.

Исходные материалы: пентаэритрит – 40,8 г; фталевый ангидрид – 44,4 г; смесь растворителей (толуол – бутилацетат 1:1).

Оборудование: прибор для конденсации легковозгоняющихся веществ (рис. 4); пластины из белой жести; колба вместимостью 500 мл; термостат; колбонагреватель.

Порядок выполнения работы

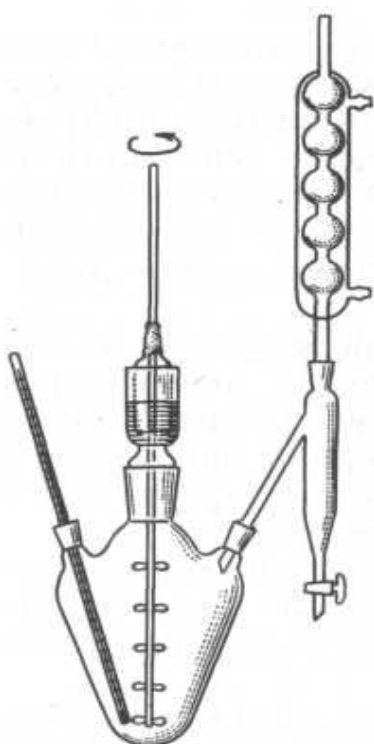


Рис. 4

Смесь пентаэритрита и фталевого ангидрида помещают в колбу прибора, ставят на колбонагреватель, включают мешалку и нагревают с обратным холодильником, постепенно повышая температуру до 180°C.

Неоднородная вначале смесь превращается в однородную массу, а затем переходит в некристаллизующийся сироп. Конденсационная вода отгоняется в ловушку.

Спустя 2 ч после начала нагревания через каждые 10 – 20 мин берут стеклянной палочкой пробу расплава и испытывают его на растворимость в холодном ацетоне или же на затвердевание при комнатной температуре.

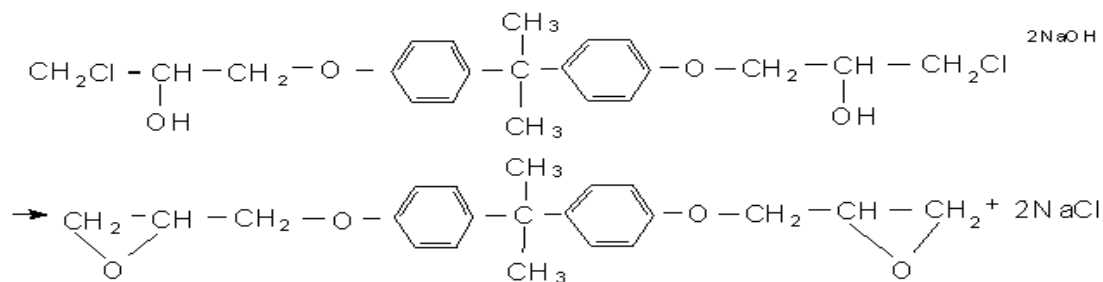
Задания: 1. Синтезировать полимер по предложенной технологии. 2. Определить выход готового полимера. 3. Определить температуру каплепадения по Уббелоду (75–80°C). 4. Оформить работу.

Лабораторная работа № 8 ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИЭПОКСИДА В РАСТВОРИТЕЛЕ

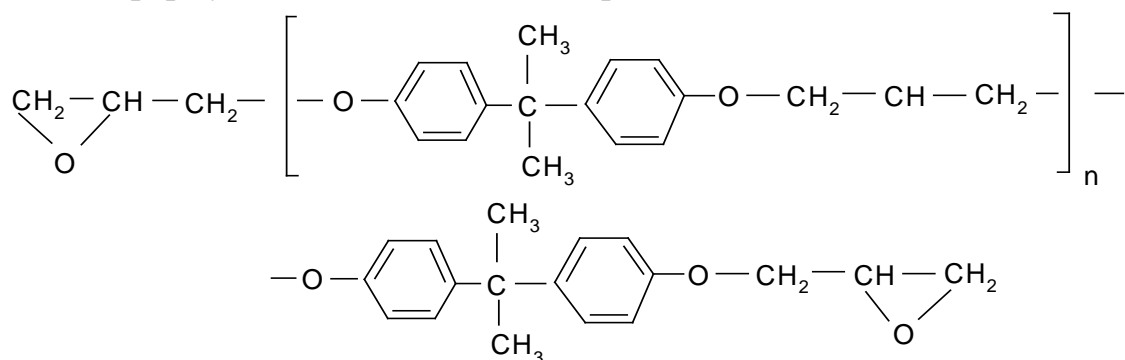
Цель работы – ознакомиться с технологией получения

эпоксидных смол.

Реакция протекает по схеме



Общая формула эпоксидного полимера



Исходные материалы: дифенилолпропан – 20 г; эпихлоргидрин – 12,2 г; 10%-ный водный раствор NaOH – 54,5 г; толуол – 17,0 мл.

Оборудование: четырехгорлая колба емкостью 250 мл с обратным холодильником, мешалкой, капельной воронкой и термометром; прибор для вакуум-отгонки; фарфоровая чашка; вакуум – сушильный шкаф.

Порядок выполнения работы

В четырехгорлую колбу помещают дифенилолпропан, а через капельную воронку в течение 30 мин заливают раствор щелочи. Затем добавляют толуол и начинают нагревать реакционную смесь при перемешивании до 35°C. При этой температуре загружают эпихлоргидрин. С момента загрузки эпихлоргидрина начинается конденсация. Реакция экзотермична, нельзя допускать подъема температуры выше 65–70°C. Через 2 ч повышают температуру до 80–85°C и продолжают реакцию при перемешивании еще 1 ч при этой температуре.

Образовавшийся толуольный раствор олигомера промывают водой для удаления соли и органических примесей. Отделяют в делительной воронке органическую часть от водной; из органической части частично отгоняют толуол в вакууме 500–600 мм рт. ст.

Остаток переносят в фарфоровую чашку, помещают в вакуум – сушильный шкаф и высушивают до постоянного веса.

Задания: 1. Синтезировать полимер. 2. Определить эпоксидное число эпоксидной смолы. 3. Оформить работу.

Количественное определение эпоксигрупп. В конические колбы емкостью 250 мл с притертыми пробками берут две точные навески полимера по 0,2–0,4 г и растворяют каждую навеску в 75 мл ацетона. К растворам приливают точно по 20 мл 0,1 н. водного раствора HCl и кипятят с обратным холодильником на водяной бане в течение 1 ч. Одновременно ставится контрольный опыт без полимера. Через 1 ч все три пробы титруют 0,1 н. раствором КОН в присутствии фенолфталеина.

Содержание эпоксигрупп определяют по формуле

$$X = \frac{(a - b) \times K \times 0,0056 \times 100}{q},$$

где a – количество 0,1 н. раствора КОН, израсходованного на титрование HCl в контрольной пробе, мл; b – количество 0,1 н. раствора КОН, израсходованного на титрование несвязанной HCl в исследуемой пробе, мл; K – поправка к титру 0,1 н. спиртового раствора КОН; 0,0056 – количество эпоксигрупп, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора КОН, г; q – навеска полимера, г.

Лабораторная работа № 9 **ИЗГОТОВЛЕНИЕ КЛЕЯ ГОРЯЧЕГО ОТВЕРЖДЕНИЯ** **НА ОСНОВЕ ОЛИГОЭПОКСИДА И МАЛЕИНОВОГО** **АНГИДРИДА**

Эпоксидные клеи завоевали всеобщее внимание как одни из лучших. Они склеивают стекло, пластики, металлы, дерево. Клеевой шов выдерживает действие щелочей, кислот, растворителей и, что очень важно, вибрационные нагрузки. При склеивании металлов клеевой шов заменяет спайку или заклепку.

Для изготовления клеев применяют как чистые полиэпоксиды, так и модифицированные различными типами полимеров

или олигомеров.

Эластичность эпоксидных клеев повышают введением поливинилбутираля, поливинилацетата и других полимеров.

Цель работы – ознакомление с технологией получения клея горячего отверждения на основе модифицированного олигоэпоксида.

Исходные материалы: жидкий эпоксидный олигомер (эпоксидное число 20–27) – 25 г; малеиновый ангидрид – 7,5 г; поливинилбутираль – 5 г.

Оборудование: фарфоровая ступка; фарфоровый шпатель; водяная баня; металлические пластины; трубочина; пресс с обогреваемыми плитами.

Порядок выполнения работы

Навеску олигомера, поливинилбутираля и малеинового ангидрида смешивают и растирают в фарфоровой ступке, затем помещают на 30 мин в термостат, нагретый до 70°C, и еще раз тщательно растирают, при этом вязкость смеси значительно снижается по сравнению с вязкостью исходного полимера. Полученным клеем покрывают с помощью шпателя пластины для испытания (желательно нагретые до 60°C).

Поверхности с нанесенным клеем соединяют и выдерживают в прессе под давлением 0,2–0,3 МПа при 200°C в течение 1 ч.

Задания: 1. Приготовить клей. 2. Склеить пластины. 3. Определить предел прочности клеевого шва при сдвиге (16 МПа). 4. Оформить работу.

Лабораторная работа № 10 ПОЛУЧЕНИЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИУГЛЕВОДОРОДОВ

При механическом воздействии (например, при вальцевании) на смесь полимеров вследствие разрыва макромолекул образуются свободные радикалы, которые затем рекомбинируют с образованием полимеров, содержащих блоки различного строения. Чем ниже температура при механическом воздействии, тем выше эффект механохимической деструкции.

При образовании блок-сополимеров из полиэтилена и полиизобутилена могут получаться материалы с различными

свойствами в зависимости от соотношения компонентов, природы добавок, условий совмещения. Полиизобутилен является внутренним пластификатором полиэтилена. В блок-сополимере отсутствует недостаток полиизобутилена – хладотекучесть.

Цель работы – ознакомиться с технологией получения блок-сополимеров механохимическим методом.

Исходные продукты: полиизобутилен – 50 г; полиэтилен низкой плотности – 50 г; парафин – 5 г.

Оборудование: вальцы фрикционные.

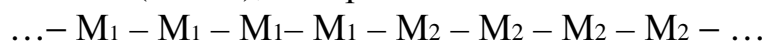
Порядок выполнения работы

Полиэтилен и парафин загружают в вальцы, нагретые до 75°C, и вальцуют до образования пленки в течение 15 мин. Затем добавляют полиизобутилен и, все время подрезая массу ножом, вальцуют 1–2 ч до образования однородного материала, образующего прозрачную пленку.

Задания: 1. Получить блок-сополимер в виде однородной прозрачной пленки. 2. Определить предел прочности при растяжении и относительное удлинение полученного материала. 3. Оформить работу.

Лабораторная работа № 11 ПОЛУЧЕНИЕ УДАРОПРОЧНОГО ПОЛИСТИРОЛА МЕТОДОМ БЛОК - СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Блок-сополимеризация – способ модификации полимеров. В отличие от сополимеров, полученных из двух или трех мономеров и имеющих среднестатистический состав, в блок-сополимеры входят участки цепи (блоки), построенные из звеньев одного вида:



Блок-сополимеры можно получать различными методами, в том числе механической обработкой (размол, вальцевание и т. д.) смеси двух полимеров. При механической обработке смеси полимеров вследствие деструкции разрываются связи в основной цепи полимеров, что сопровождается образованием полимеров с меньшим молекулярным весом, имеющих на концах молекул свободный радикал (неспаренный электрон). Свободные радикалы рекомбинируются, и образуется новая макромолекула

смешанного состава, сочетающая свойства обоих исходных компонентов. Блок-сополимеризация механохимическим способом является одним из методов получения ударопрочного полистирола.

Цель работы – ознакомиться с технологией получения ударопрочного полистирола механохимическим методом.

Исходные продукты: полистирол блочный гранулированный – 60 г; акрилонитрилбутадиеновый каучук – 20 г.

Оборудование: лабораторные вальцы с электрообогревом.

Порядок выполнения работы

На нагретые вальцы с фрикцией 1:1,2 засыпают полистирол, вальцуют несколько минут и загружают измельченный каучук. Композицию вальцуют до образования однородной массы, периодически подрезая ножом слой и возвращая его в зазор вальцев. Зазор между валками 2–3 мм. Температура переднего валка – 80°C, заднего – 70°C.

Готовую массу охлаждают. Из полученного материала при температуре 180–200°C прессованием получают стандартные бруски.

Задания: 1. Получить ударопрочный полистирол указанным методом. 2. Испытать материал на ударную вязкость по Шарпи.

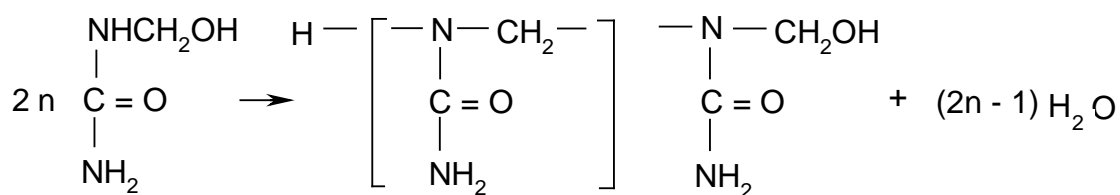
3. Оформить работу.

Лабораторная работа № 12 ПОЛУЧЕНИЕ ПРОДУКТА КОНДЕНСАЦИИ КАРБОМИДА И ФОРМАЛЬДЕГИДА ХОЛОДНЫМ СПОСОБОМ

Цель работы – изучить технологию получения карбонидо-формальдегидных олигомеров.

Протекание реакции карбонида с формальдегидом зависит от рН среды и соотношения реагентов. В нейтральной или слабощелочной среде при рН 7–8 на первой стадии образуются кристаллические моно- и диметилкарбамиды.

При взаимодействии молекул монометилкарбонида между собой получают полиметилкарбамиды:



Это растворимые продукты разветвленного строения, неспособные самопроизвольно переходить в неплавкое и нерастворимое состояние.

Исходные материалы: карбамид – 60 г (1 моль); формальдегид 40%-ный – 130 г (1,75 моля); уротропин – 3–4 г; щавелевая кислота – 0,3 г.

Оборудование: трехгорлая колба с обратным холодильником, мешалкой и термометром; рН-метр; колба плоскодонная на 100 мл; склянка емкостью 100 мл.

Порядок выполнения работы

Формалин загружают в трехгорлую колбу прибора и нагревают с обратным холодильником до 30–35°C, при перемешивании прибавляют уротропин (в виде 20–30%-ного водного раствора) и через 5 мин определяют рН раствора. При достижении рН 7,4–8,2 постепенно вводят в раствор карбамид, поддерживая температуру реакционной смеси в пределах 30–35°C. По окончании растворения карбамида добавляют щавелевую кислоту в виде 20%-ного водного раствора (рН среды в пределах 7,4–8,0) и продолжают реакцию до содержания в полученном растворе полимера 10–12% свободного формальдегида и рН 5,5–6,0 (при той же температуре 30–35°C). Реакцию проводят при постоянном перемешивании.

Повышение температуры во время конденсации выше 35°C может вызвать экзотермическую реакцию и образование твердых нерастворимых продуктов (гель). Последние могут также образоваться при длительном хранении полученного конденсационного раствора даже при комнатной температуре за счет снижения содержания в нем свободного формальдегида (играет роль стабилизатора) и снижения рН до 5,2–5,5.

- Задания: 1. Получить олигомер по предложенной технологии.
2. Определить время отверждения полимера и «жизнеспособность».
3. Оформить работу.

Определение «жизнеспособности» олигомера. В фарфоровый

стакан или ступку помещают 5 г олигомера, добавляют 0,05 г (1%) измельченного хлористого аммония и перемешивают. Приготовленный раствор, периодически перемешивая, выдерживают при $20 \pm 1^\circ\text{C}$ до начала желатинизации. Время от момента введения хлористого аммония до начала желатинизации раствора определяет его «жизнеспособность».

Определение времени отверждения олигомера. В стакан помещают 5 г олигомера, добавляют 0,05 г (1%) измельченного хлористого аммония и перемешивают стеклянной палочкой в течение 5 мин. В пробирку диаметром 16 мм переносят 2 г раствора, опускают ее в кипящую водяную баню так, чтобы уровень раствора в пробирке был на 10–20 мм ниже уровня воды в водяной бане, и включают секундомер. Раствор непрерывно перемешивают стеклянной палочкой до начала его желатинизации. Время от момента погружения пробирки в кипящую воду до момента желатинизации раствора принимают за время отверждения.

7. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Особенности синтеза фенолформальдегидных олигомеров резольного и новолачного типов.
2. Зависимость свойств получаемого полиэтилена от условий и технологических параметров синтеза.
3. Особенности переработки алифатических и ароматических полимеров.
4. Основные способы регулирования молекулярной массы полимеров в процессе синтеза.
5. Значение отвода низкомолекулярного продукта реакции в процессе равновесной поликонденсации.
6. Зависимость метода переработки полимеров от условий перевода их в вязкотекучее состояние.
7. Особенности синтеза и методы переработки ненасыщенных полиэфирных смол.
8. Особенности синтеза и переработки полиэтилентерефталата.
9. Цель и методы модификации полиолефинов.
10. Особенности синтеза карбомидоформальдегидных олигомеров.
11. Модификация карбомидоформальдегидных олигомеров.
12. Отличие свойств полистирола, синтезированного различными методами.
13. Зависимость области применения поливинилацетата от метода синтеза.
14. Ударопрочный полистирол, АБС-сополимер, их структура, свойства и применение.
15. Модификация полипропилена и композиции на его основе.
16. Поливиниловый спирт: особенности производства, свойства и применение.
17. Отличительные особенности производства ПЭНП в трубчатом

реакторе и в автоклаве с мешалкой.

18. Как изменяются свойства полимерных пленок и нитей при вытяжке (ориентации).

19. Дать характеристику основных классов отвердителей эпоксидных смол.

8. ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

Общие правила работы в химической лаборатории

1. К работе в лаборатории допускаются только лица, прошедшие инструктаж и знающие правила техники безопасности.

2. Химическая лаборатория должна быть обеспечена вентиляционным устройством (вытяжные шкафы).

3. В лаборатории обязательно должны находиться: огнетушитель, асбестовое одеяло, ящик с сухим песком и совком. Каждый работающий в лаборатории должен знать местонахождение средств пожаротушения и номер телефона, по которому следует сообщить о пожаре в случае его возникновения.

4. Курение в химических лабораториях запрещено.

5. В каждой лаборатории должен быть специальный шкаф-аптечка.

6. По окончании работы в лаборатории необходимо выключить подачу воды, сжатого воздуха, а также применяющиеся электроприборы.

Правила работы со стеклянной химической посудой

1. Во избежание травмирования рук при резании стеклянных трубок, сборке и разборке стеклянных приборов следует соблюдать меры предосторожности:

а) при резании стеклянных трубок следует предварительно надрезать их напильником и переломить в месте надреза, защитив руки полотенцем;

б) вставляя стеклянную трубку в резиновую пробку или надевая резиновую трубку на стеклянную, необходимо защитить руки полотенцем во избежание ранения от поломки стекла; концы трубки

рекомендуется смочить водой, глицерином.

2. Перенося сосуд с горячей жидкостью, следует пользоваться полотенцем и держать сосуд обеими руками.

3. Работа на установке из стекла в условиях, когда имеется вероятность аварии и разрыва сосуда (давление, вакуум, перегрев и т. д.), должна проводиться в вытяжном шкафу при закрытых дверцах. При вакуумном фильтровании горячих жидкостей колбу следует обернуть полотенцем.

Правила работы с кислотами и щелочами

1. Кислоты и щелочи, попадая на кожу, вызывают ожоги. Особую опасность представляет поражение глаз, поэтому при работе с кислотами и щелочами необходимо пользоваться защитными очками и резиновыми перчатками.

2. Для приготовления растворов кислоты ее следует приливать в воду при непрерывном перемешивании. Запрещается приливать воду в кислоту.

3. Растворять щелочи следует медленно, прибавляя к воде небольшие кусочки при непрерывном перемешивании. Куски щелочи брать шпателем или ложкой.

4. Отработанные кислоты и щелочи следует собирать отдельно в специальные емкости. В раковину не сливать!

5. Пролитые кислоты и щелочи необходимо засыпать песком, нейтрализовать и лишь после этого проводить уборку.

6. Растворы кислоты и щелочей воспрещается набирать в пипетки ртом – для этого служит резиновая груша.

7. Хромовая смесь (хромпик) вызывает сильные ожоги, поэтому при мытье посуды необходимо остерегаться попадания смеси на кожу, одежду и обувь.

Правила работы с огне- и взрывоопасными веществами

1. Все работы с легковоспламеняющимися и горючими веществами должны проводиться в вытяжном шкафу при работающей вентиляции.

2. Перегонять и нагревать огнеопасные вещества (ацетон, стирол, эфиры, спирты и т. п.) следует в круглодонных колбах на банях, заполненных водой или маслом. Запрещается нагревание сосудов с находящимися в них огнеопасными жидкостями непосредственно на открытом огне.

3. Запрещается выливать горючие жидкости в канализацию.

Отработанные горючие жидкости следует собирать в специальные закрытые емкости, находящиеся в вытяжном шкафу.

4. Если случайно пролита огнеопасная жидкость, необходимо немедленно выключить все газовые горелки, нагревательные приборы и рубильник электросети, пролитую жидкость засыпать.

5. В лаборатории часто приходится работать с пероксидами. Они являются неустойчивыми веществами, многие из них способны разлагаться со взрывом. Взрыв может быть вызван сотрясением, трением, нагреванием. При работе с пероксидами необходимо строго выполнять определенные правила и применять средства защиты (щиток на лицо, толстые резиновые перчатки, защитный экран из оргстекла).

6. Пары многих веществ оказывают вредное действие на человеческий организм. Из них следует особо отметить пары брома, ртути, а также метилового спирта, бензола, дихлорэтана и других ароматических углеводородов.

Особенно опасны пары ртути. Пролитую ртуть (даже в минимальных количествах) необходимо сразу же убрать при помощи стеклянной ловушки с резиновой грушей. Место, где была пролита ртуть, обрабатывают 3%-ным раствором перманганата калия или 20%-ным водным раствором хлористого железа.

Правила работы со сжатыми газами и электроприборами

Баллоны со сжатыми, сжиженными и растворенными газами широко используются в химических лабораториях. Их следует устанавливать в вертикальном положении в стойке и прочно прикреплять к рабочему столу с помощью хомутов. При этом штуцер и редуктор направляют в сторону, где нет людей. Баллоны устанавливаются вдали от источника тепла и в местах, закрытых от попадания прямых солнечных лучей. Кислородные баллоны устанавливают в местах, исключающих попадание на них масла, жира и промасленных тряпок. Газ из баллона расходуется только через редуктор. Открывать и закрывать вентили баллонов нужно плавно и медленно. Сначала открывается вентиль, а затем – редукторный клапан. При закрывании порядок обратный. При работе с электрооборудованием и электроприборами возможны случаи поражения людей электрическим током и возникновения пожара или взрыва, причинами которых могут быть работы при неисправном электрооборудовании. Во избежание этого необходимо соблюдать следующие правила:

- 1) работа в лаборатории должна проводиться только при исправном электрооборудовании;
- 2) запрещается переносить включенные приборы;
- 3) в случае перерыва в подаче тока все электроприборы должны быть выключены;
- 4) в помещениях, где проводятся работы с горючими веществами, допускается применение электронагревательных приборов с закрытым обогревом.

Работа с ядовитыми веществами и селективными растворителями

К ядовитым веществам относятся цианистые, мышьяковистые, ртутные, свинцовые соединения, метиловый спирт, оксид углерода, хлор, дымящие кислоты, дихлорэтан и др.

К селективным растворителям относятся нитробензол, анилин, фурфурол, фенол, толуол, метилэтилкетон (МЭК).

Работу с ядовитыми веществами и селективными растворителями следует производить только в вытяжном шкафу, причем предварительно нужно убедиться в исправности тяги. Дверцы вытяжного шкафа должны быть закрыты. При попадании капель на спецодежду необходимо переодеться.

Отработанные ядовитые вещества необходимо сливать в специально отведенное место вне помещения лаборатории. Слив в общую канализацию запрещается.

Хранить ядовитые вещества необходимо в герметически закрытой посуде и при строгом учете и контроле. На посуде должна быть этикетка с пометкой «яд».

Работать с ядовитыми веществами разрешается только в резиновых перчатках, надетых под рукава халата. После работы, не снимая перчаток, необходимо промыть их водой, снять, тщательно вымыть руки водой с мылом.

Ядовитые вещества, проникая в организм человека через кожу или дыхательные пути, вызывают отравления. Признаками отравления являются слабость, головная боль, головокружение, резь в глазах, удушье, тошнота, рвота. При острых отравлениях наблюдается потеря сознания, остановка дыхания, судороги.

При первых признаках отравления пострадавшего следует вывести из загазованного помещения, обеспечить доступ свежего воздуха, напоить молоком или чаем, вызвать скорую помощь. В случае потери сознания дать понюхать нашатырный спирт, до прибытия врача делать искусственное дыхание. При попадании

ядовитых веществ и селективных растворителей на кожу пораженный участок тщательно обмыть теплой водой с мылом, обратиться к врачу. Капли анилина следует снять ватой или фильтровальной бумагой, а затем облитый участок кожи промыть 15%-ной уксусной кислотой и водой.

При попадании растворителя в глаза их промывают, погрузив лицо в воду, часто моргая, после чего следует обратиться к врачу.

При разливе этилированного бензина рабочее место обрабатывают кашицей хлорной извести, затем керосином.

Первая помощь пострадавшим

При несчастных случаях в химических лабораториях необходимо принять следующие меры:

1. При отравлении пострадавшего необходимо быстро вывести из загазованной атмосферы на свежий воздух. При потере сознания сделать искусственное дыхание.

2. При термических ожогах обожженное место смочить этиловым спиртом или раствором марганцово-кислого калия или наложить повязку с мазью от ожогов.

3. При химических ожогах нужно удалить с кожи химическое вещество, а затем пораженный участок тела обработать этиловым спиртом.

4. При ожогах кислотами или щелочами нужно быстро промыть обожженное место сильной струей воды, а затем обработать его нейтрализующими средствами. При ожогах глаз следует промыть их большим количеством воды.

5. При поражении электрическим током, если пострадавший остался под ним, следует выключить ток. Если нет возможности отключить ток, то оказывающий помощь должен изолировать свои руки и отделить пострадавшего от токоведущих частей. Нельзя прикасаться к человеку, находящемуся под током, голыми руками. Если пораженный электротоком потерял сознание, ему следует сделать искусственное дыхание.

ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Технология пластических масс / под ред. В. В. Коршака. – М.: Химия, 1985. – 560 с.
2. Киреев, В. В. Высокомолекулярные соединения / В. В. Киреев. – М.: Высшая школа, 1992. – 512 с.
3. Григорьев, А. П. Лабораторный практикум по технологии пластических масс / А. П. Григорьев, О. Я. Федотова. – М.: Высшая школа, 1986. – 495 с.
4. Шур, А. М. Высокомолекулярные соединения / А. М. Шур. – М.: Высшая школа, 1981. – 510 с.
5. Производство изделий из полимерных материалов / М. Л. Кербер [и др.]; под общ. ред. В. К. Крыжановского. – СПб.: Профессия, 2004. – 464 с.

Дополнительная

1. Фридман, М. Л. Технология переработки кристаллических полиолефинов / М. Л. Фридман. – М.: Химия, 1977. – 400 с.
2. Технические свойства полимерных материалов / В. В. Бурлов [и др.]; под общ. ред. В. К. Крыжановского. – СПб.: Профессия, 2003. – 240 с.
3. Володин, В. П. Экструзия профильных изделий из термопластов / В. П. Володин. – СПб.: Профессия, 2005. – 480 с.
4. Власов, С. В. Основы технологии переработки пластмасс / С. В. Власов, Л. Б. Кандыран, В. Н. Кулезнев. – М.: Мир, 2006. – 600 с.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ.....	4
2. ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ.....	16
3. КЛАССИФИКАЦИЯ ПЛАСТМАСС.....	25
4. ИЗГОТОВЛЕНИЕ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	30
5. МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	33
6. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	44
Лабораторная работа № 1. Получение полистирола полимеризацией стирола в суспензии.....	44
Лабораторная работа № 2. Получение полиметилметакрилата полимеризацией в блоке.....	45
Лабораторная работа № 3. Получение поливинилацетата полимеризацией винилацетата в блоке.....	47
Лабораторная работа № 4. Получение поливинилового спирта омылением поливинилацетата.....	47
Лабораторная работа № 5. Получение поливинилбутираля.....	49
Лабораторная работа № 6. Получение полиамида 66 (найлон) из соли АГ в расплаве.....	50
Лабораторная работа № 7. Получение полиэфира из фталевого ангидрида и пентаэритрита.....	51
Лабораторная работа № 8. Получение полиэпоксида в растворителе.....	52
Лабораторная работа № 9. Изготовление клея горячего отверждения на основе олигоэпоксида и малеинового ангидрида.....	54
Лабораторная работа № 10. Получение блок-сополимеров на основе полиуглеводородов.....	55
Лабораторная работа № 11. Получение ударопрочного полистирола методом блок-сополимеризации.....	56
Лабораторная работа № 12. Получение продукта конденсации карбомида и формальдегида холодным способом.....	57
7. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ.....	59
8. ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ.....	60
ЛИТЕРАТУРА.....	65

