

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**Кафедра технологии нефтехимического синтеза
и переработки полимерных материалов**

ТЕХНОЛОГИЯ И ОБОРУДОВАНИЕ СИНТЕЗА И ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРОВ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ

Для студентов специальностей 1-25 01 07 «Экономика и управление на предприятии» специализации 1-25 01 07 24 «Экономика и управление на предприятии химической промышленности»; 1-25 01 08 «Бухгалтерский учет, анализ и аудит» специализации 1-25 01 08 15 «Учет, анализ и аудит в химической промышленности»; 1-26 02 02 «Менеджмент» специализации 1-26 02 02 13 «Менеджмент в химической промышленности»; 1-26 02 03 «Маркетинг» специализации 1-26 02 03 15 «Маркетинг в химической промышленности»

Минск 2011

УДК 678.5.02(076.5)
ББК 35.71я73
Т38

Рассмотрены и рекомендованы к изданию редакционно-издательским советом университета.

Составитель
Р. М. Долинская

Научный редактор
доктор химических наук, профессор,
член-корреспондент НАН Беларуси, заведующий кафедрой
технологии нефтехимического синтеза
и переработки полимерных материалов
Н. Р. Прокопчук

Рецензент
кандидат химических наук, ассистент кафедры высокомолекулярных
соединений Белорусского государственного университета
Д. А. Белов

По тематическому плану изданий учебно-методической литературы на 2011 год. Поз. 38.

Предназначено для студентов специальностей 1-25 01 07 «Экономика и управление на предприятии» специализации 1-25 01 07 24 «Экономика и управление на предприятии химической промышленности»; 1-25 01 08 «Бухгалтерский учет, анализ и аудит» специализации 1-25 01 08 15 «Учет, анализ и аудит в химической промышленности»; 1-26 02 02 «Менеджмент» специализации 1-26 02 02 13 «Менеджмент в химической промышленности»; 1-26 02 03 «Маркетинг» специализации 1-26 02 03 15 «Маркетинг в химической промышленности».

©УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2011

ПРЕДИСЛОВИЕ

Современная промышленность, занятая переработкой полимеров, создана на базе новейших достижений химии и технологии высокомолекулярных соединений и отличается осуществлением тонких химических процессов в масштабах производства. Все это требует от будущего инженера глубоких теоретических знаний, понимания сущности процессов и хорошего практического освоения методов получения и контроля качества высокомолекулярных соединений.

Для развития у студентов навыков самостоятельной работы в методических указаниях приведены общие сведения, необходимые при выполнении практических работ по курсу «Технология и оборудование синтеза и переработки полимеров».

Тщательное изучение этого материала и умение применять на практике соответствующие приемы исследования высокомолекулярных соединений должны обеспечить возможность выполнения не только всех работ, приведенных в методических указаниях, но и индивидуальных заданий (курсовые и дипломные работы), без которых немислима подготовка специалистов, отвечающих современным требованиям.

Приведенные лабораторные работы должны практически ознакомить студентов с возможными методами получения полимеров, с особенностями протекающих при этом физико-химических процессов, с элементами качественного и количественного анализа полимеров.

Для всесторонней подготовки студента к самостоятельной работе очень важно проведение систематических исследований, направленных на установление закономерностей процессов, нахождение оптимальных условий их реализации. В рамках методических указаний к лабораторным работам обычного типа такие исследования осуществить трудно, так как они требуют много времени. Тем не менее на базе собранных в методических указаниях работ легко можно выдавать расширенные задания, имеющие характер самостоятельного исследования и выполняемые в соответствии с учебными программами.

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, ИХ СТРОЕНИЕ, ОСОБЫЕ СВОЙСТВА, СИНТЕЗ. СОСТАВ ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС

Высокомолекулярные соединения – это вещества с очень большой молекулярной массой, молекулы которых содержат повторяющиеся группировки атомов. Высокомолекулярные соединения классифицируются:

по способам получения:

– природные высокомолекулярные соединения, которые бывают растительного и животного происхождения – целлюлоза, крахмал, белки, нуклеиновые кислоты, натуральный каучук и др.;

– химические, которые в свою очередь делятся на искусственные высокомолекулярные соединения, получаемые путем переработки природных высокомолекулярных соединений – эфиры целлюлозы и др., и на синтетические высокомолекулярные соединения, которые получают путем синтеза из низкомолекулярных веществ – полиэтилен, полистирол, синтетические каучуки, лавсан, капрон, нитрон и др.;

по свойствам и применению:

– пластмассы;

– эластомеры (каучуки, резины);

– волокна.

По своему строению молекулы полимеров являются макромолекулами. Структурное звено полимера – это группа атомов, многократно повторяющаяся в макромолекуле полимера. Мономеры – это низкомолекулярные вещества, из которых образуются молекулы полимеров. Степень полимеризации (n) – число, которое показывает, сколько молекул мономеров соединяются в макромолекулу полимера. Значения n составляет от нескольких сотен до сотен тысяч; n – величина не постоянная, макромолекулы одного полимера могут иметь различную длину, поэтому его молекулярная масса велика. Молекулы полимеров могут содержать звенья одинакового или различного химического состава. Полимеры, построенные из одинаковых звеньев, называются гомополимерами. Полимеры, полученные из нескольких мономеров и содержащие в цепи неодинаковые звенья, называются сополимерами.

По форме макромолекул полимеры делятся на линейные (целлюлоза), разветвленные (амилопектин) и сетчатые, или пространственные (фенолформальдегидные смолы, резины).

В зависимости *от степени упорядоченности расположения макромолекул* полимеры могут иметь кристаллическую и аморфную

структуры. Кристаллическая структура полимера характеризуется упорядоченным взаимным расположением макромолекул. Так как молекулы велики, то одни и те же макромолекулы полимера могут проходить через кристаллические (упорядоченные) и аморфные (неупорядоченные) области.

Наиболее распространенными методами синтеза полимеров являются полимеризация и поликонденсация.

Полимеризация – это химическая реакция образования полимера путем соединения молекул мономеров в молекулы полимеров, протекающая за счет разрыва ненасыщенных связей и не сопровождающаяся выделением побочных продуктов

В промышленности получение полимеров проводят различными способами: полимеризацией в массе (блоке), эмульсии, суспензии, растворе, твердой фазе и в газовой среде.

Полимеризация в массе (блочная полимеризация) протекает в массе мономера в отсутствие растворителя или разбавителя. Полимеризацию проводят при нагревании в присутствии инициаторов. Блочной полимеризацией обычно получают органические стекла, полистирольные пластики, поливинилхлорид. Полимеры отличаются чистотой, высокой прозрачностью, имеют хорошие диэлектрические и оптические свойства, что дает возможность применять их в электротехнике и оптике.

Эмульсионная полимеризация проводится в жидкости, в которой практически не растворяется ни мономер, ни полимер (обычно в воде). Для повышения устойчивости эмульсии в систему вводят эмульгаторы, которые, обволакивая капли мономера, препятствуют слипанию частиц. В качестве эмульгаторов используют мыла (олеаты, пальмитаты и др.), которые состоят из углеводородных цепей и полярных групп. Этот способ полимеризации позволяет получать более однородные полимеры с высокой молекулярной массой. Но одновременно происходит загрязнение полимера остатками эмульгатора, что ухудшает некоторые его свойства. Эмульсионной полимеризацией получают полистирол, поливинилхлорид и другие полимеры.

Суспензионная полимеризация отличается от эмульсионной тем, что при ее проведении образуется более грубая эмульсия мономера в воде (0,1–5 мм). Суспензионной полимеризацией получают сополимеры стирола, полиакрилата. Данные полимеры менее загрязнены различными примесями, имеют высокие диэлектрические характеристики, более оптически прозрачны, чем полимеры, получаемые эмульсионной полимеризацией.

Полимеризация в растворе проводится в среде растворителя двумя способами. По первому способу растворитель растворяет и мономер, и полимер (лаковый способ), а по второму – только мономер, а образующийся полимер осаждается по мере его образования. Полимеризацией в растворе получают поливинилацетат, полиэтилен и другие полимеры.

При *газовой полимеризации* используются газообразные мономеры (например, этилен).

При *твердофазной полимеризации* мономеры охлаждаются ниже температуры их плавления и полимеризуются под действием ионизирующего излучения. Полимеризацией в твердой фазе получают полимеры акриловой и метакриловой кислот, формальдегида и других мономеров.

Поликонденсация – это химическая реакция образования полимера за счет взаимодействия между функциональными группами одинаковых или различных мономеров, сопровождающаяся выделением побочного низкомолекулярного продукта (воды, хлористого водорода, аммиака и др.).

В промышленности поликонденсацию проводят в расплаве, в растворе, на границе раздела двух фаз (межфазная поликонденсация), в газовой и твердой фазах. Выбор способа определяется особенностями процесса, свойствами мономеров и полимеров. Наибольшее распространение получила поликонденсация в расплаве и растворе.

Поликонденсация в расплаве проводится при высоких температурах (200–300°C), т. е. при температурах, превышающих температуры плавления образующегося полимера. Поликонденсацией в расплаве получают полиэферы, полиамиды, полиуретаны и другие полимеры.

Поликонденсация в растворе проводится в растворителе при относительно низких температурах (20–50°C). Поликонденсацию в растворе применяют при получении высокоплавких полимеров, например при поликонденсации хлорангидридов карбоновых кислот с аминами, спиртами (фенолами), а также фенолоформальдегидных олигомеров.

Межфазная поликонденсация протекает на границе раздела двух несмешивающихся фаз. Межфазной поликонденсацией получают полиамиды, поликарбонаты и другие полимеры.

Твердофазной поликонденсацией получают фенолоальдегидные олигомеры, глифталевые полимеры.

Использование *газофазной поликонденсации* целесообразно тогда, когда мономеры легко гидролизуются. Этим способом могут быть по-

лучены полиамиды из газообразных дихлорангидридов и водных растворов диаминов. В данном способе один из мономеров находится в газообразном состоянии, а другой обычно в растворе в жидкой фазе.

Высокомолекулярные соединения по свойствам и применению подразделяются на пластмассы, эластомеры и волокна.

Пластические массы (пластмассы) – это материалы на основе природных и синтетических высокомолекулярных соединений, способные под воздействием высокой температуры и давления принимать любую заданную форму и сохранять ее после охлаждения (пластичность). Полимерные материалы характеризуются сложным составом. Основная их часть – это синтетический полимер, кроме того, в их состав могут входить наполнители и вещества, обеспечивающие различные технологические и потребительские свойства. Пластмассы делятся на термопластичные и термореактивные. Термопластичные – линейные полимеры, в них отсутствуют прочные связи между отдельными цепями, они легко плавятся, способны к повторной переработке (полиэтилен, полиметилметакрилат). Термореактивные – сетчатые полимеры, в них существуют прочные связи между отдельными цепями, они с трудом плавятся, не способны к повторной переработке (фенолформальдегидные смолы).

Эластомеры – это природные или синтетические высокомолекулярные соединения с высокоэластическими свойствами (эластичность – способность восстанавливать форму). Макромолекулы эластомеров – скрученные в клубки цепи. Цепи могут вытягиваться под действием внешней силы, после ее снятия снова скручиваются.

Волокна – высокомолекулярные соединения природного и синтетического происхождения, перерабатываемые в нити, характеризуются высокой упорядоченностью молекул (линейные полимеры). Существуют волокна природные и химические. Природные волокна бывают животного происхождения (белковые) – шерсть и шелк, и растительного происхождения (целлюлозные) – хлопок, лен, джут, пенька. Химические волокна делятся на искусственные – это продукты переработки природных полимеров – вискозное волокно, ацетатное волокно, и на синтетические – это полимеры, образуемые из низкомолекулярных веществ – полиамиды, полиэфиры.

Пластмассы представляют собой многокомпонентные смеси, основой которых является полимер или смесь полимеров. Полимер связывает в единое целое другие компоненты системы и придает материалу определенные свойства. Таким образом, полимерное вещество является связующим. Кроме полимера в состав пластмасс входят

наполнители, пластификаторы, стабилизаторы, красители, смазывающие вещества, отвердители и др. Введение этих добавок способствует улучшению эксплуатационных свойств, а также облегчает перерабатываемость полимерных материалов в изделия. Добавки вводятся практически во все полимеры. К ним предъявляются определенные требования:

- они должны хорошо диспергироваться в полимере с образованием достаточно однородных композиций;

- иметь стабильные свойства при хранении, переработке и эксплуатации пластмассы;

- быть нетоксичными, иметь достаточно низкую стоимость.

Таким образом, пластмассы представляют собой сложные композиции различных веществ, важнейшим из которых является полимер. Кроме полимера в состав пластической массы могут входить следующие компоненты (табл. 1).

Таблица 1

Состав пластических масс

Вид компонента	Объемное содержание, %
Наполнитель	0–95,0
Пластификатор	0–45,0
Смазка	до 2,0
Реологические добавки	до 3,0
Красители или пигменты	до 2,0
Стабилизаторы и ингибиторы	0,1–5,0
в том числе:	
антиоксиданты и светостабилизаторы	до 2,0
антистарители	до 3,0
антирады	до 30,0
антипирены	до 2,0
Отвердители (для реактопластов)	до 10,0
Антистатика	до 3,0
Антимикробные добавки	до 2,0

Наполнители. Наполнители вводят для улучшения механических свойств пластмасс, уменьшения усадки во время отверждения полимера, повышения стойкости к действию различных сред, а также для снижения стоимости полимерных материалов. В качестве наполнителей могут использоваться практически любые материалы, в том числе и сами полимеры, если придать им определенную форму и размеры. Содержание наполнителя в полимерах может изменяться в

широких пределах. В зависимости от характера взаимодействия с полимером наполнители условно делятся на инертные и активные. Инертные наполнители практически не изменяют свойства полимера, но так как они более доступные и дешевые, снижают стоимость полимерных материалов. Активные наполнители существенно улучшают эксплуатационные свойства полимерных материалов. Наполнители могут быть в твердом, жидком или газообразном состоянии. Они должны равномерно распределяться в объеме образующейся композиции и иметь четко выраженную границу раздела с непрерывной полимерной фазой.

Кроме того, к наполнителям предъявляются следующие требования:

- способность смешиваться с полимером с образованием системы требуемой степени однородности;
- способность смачиваться раствором или расплавом полимера;
- стабильность свойств в процессах переработки, при хранении и эксплуатации пластмасс;
- доступность и низкая стоимость.

Требования к наполнителям термопластов и реактопластов различны.

Наполнители для реактопластов могут быть более грубодисперсными и менее однородными по размеру частиц, чем наполнители для термопластов. Это связано с тем, что реактопласты перерабатываются в виде расплавов или растворов с относительно невысокой вязкостью и, следовательно, хорошо пропитывают наполнитель. Желательно, чтобы они содержали функциональные группы, способные участвовать в образовании химических связей полимер – наполнитель.

Наполнители для термопластов должны иметь шероховатую поверхность, так как это обеспечивает прочное механическое сцепление наполнителя с поверхностью полимера.

Все наполнители по физическому состоянию можно разделить на порошкообразные, волокнистые, зернистые и листовые.

По своей природе наполнители делятся на органические и неорганические.

Размер частиц, как правило, не превышает 40 мкм и чаще всего составляет 1–15 мкм. Для улучшения технологических свойств высоконаполненных композиций в отдельных случаях применяют наполнители с размером частиц до 200–300 мкм.

Из органических наполнителей наибольшее распространение получила древесная мука, содержащая в основном целлюлозу и лигнин. Она имеет низкую стоимость и широко используется в производстве

реактопластов. Недостатками древесной муки являются ее невысокие тепло-, влаго- и химическая стойкость.

Для повышения тепло- и химической стоимости используют технический углерод, измельченный кокс и графит.

Из неорганических наполнителей применяют мел, каолин, тальк, слюду. Мел с размером частиц 5–20 мкм является одним из важнейших наполнителей для полиэтилена и поливинилхлорида. Каолин с размером частиц около 2 мкм используют для наполнения полиэтилена, поливинилхлорида и других пластмасс. Тальк с размером частиц 3–5 мкм и слюду применяют в качестве наполнителя термо- и реактопластов с целью улучшения их электроизоляционных свойств.

Волокнистые наполнители применяются в виде непрерывного и рубленого (штапельного) волокна длиной от нескольких десятков микрон (коротковолокнистые) до нескольких десятков миллиметров (длинноволокнистые). Волокнистые наполнители еще называются армирующими.

Зернистые наполнители относятся к новым видам наполнителей. Это полые сферы, чешуйки и гранулы различной формы из стекла, углерода, полимеров. Размеры частиц колеблются от 2 до 500 мкм, а размер гранул достигает нескольких миллиметров. Такие наполнители придают полимерам коррозионную стойкость и благодаря наличию граней изменяют их оптические свойства, регулируют коэффициент трения.

Листовые наполнители в виде бумаги, шпона, тканых и нетканых материалов пористой или волокнистой структуры используют для получения слоистых пластиков. Их применяют, в основном, для наполнения терморезистивных полимеров.

Из других видов наполнителей используют газообразные и жидкие.

Газообразные – это азот, водород, аммиак, диоксид углерода и др., низкокипящие углеводороды (пентан, изопентан и др.), а также твердые вещества органического и неорганического происхождения (карбонаты аммония, натрия, порофоры и др.), которые вспенивают полимерные материалы.

В качестве жидких наполнителей применяют воду и минеральные масла. Воду используют при получении жестких материалов на основе полиэфирных смол; минеральные масла – для сохранения слоя смазки на поверхности трения.

Нанонаполнители – сравнительно новый компонент полимерных материалов. Они представляют собой частицы диспергирования до размеров, соизмеримых с размерами полимерных макромолекул, т. е. до единицы или десятков нанометров. В этом случае наполнитель

активно участвует в химических и физических процессах образования и структурирования полимеров, существенно влияет на механизм формирования свойств пластмасс. Известные нанонаполнители: наноуглерод, наноникель, каолин, нанокремний и ряд других новейших добавок. Их содержание составляет от долей до 1%.

Наполнители являются одним из важнейших компонентов рецептур эластомерных композиций, позволяющих эффективно воздействовать на комплекс химических, физико-механических и эксплуатационных свойств. Особое место среди них занимают тонкодисперсные материалы с диаметром частиц менее 200 нм, так как только благодаря их применению многие из синтетических каучуков нашли широкое практическое использование. Так, например, ненаполненные композиции на основе натрий-бутадиенового каучука имеют предел прочности при разрыве около 0,5–1 МПа, а при введении 50 мас. ч. технического углерода этот предел составляет 15–19 МПа.

Наполнители также воздействуют на технологические свойства эластомерных композиций и увеличивают объем материала, что приводит к снижению стоимости, так как цена их, за редким исключением, ниже цены каучуков. Отдельные виды наполнителей могут применяться для окраски резин.

Все известные наполнители подразделяются на две группы по влиянию на прочностные свойства эластомерных композиций. К первой группе относятся вещества, повышающие прочность при разрыве, раздире и сопротивление истиранию и называемые активными, или усиливающими. Во вторую группу включаются инертные наполнители (разбавители), которые хотя и снижают вышеперечисленные показатели, но улучшают перерабатываемость эластомерных композиций, придают композициям ряд специфических свойств (тепло-, масло- и светостойкость, негорючесть и т. д.).

Деление наполнителей на активные и инертные в определенной степени условно, так как величина усиливающего эффекта зависит от природы полимера и характера взаимодействия его с поверхностью наполнителя.

В качестве наполнителей эластомеров могут использоваться разнообразнейшие твердые продукты неорганического и органического происхождения. Однако до настоящего времени самым распространенным наполнителем является технический углерод, позволяющий в широких пределах модифицировать как технологические, так и технические свойства эластомерных композиций.

Технический углерод. Технический углерод представляет собой тонкодисперсное порошкообразное вещество, состоящее в основном из углерода, полученное сжиганием или термическим разложением газообразных или жидких углеводородов.

Современное производство технического углерода основано на трех способах: канальный, когда природный газ или его смесь с маслами сжигается в диффузионном пламени при недостатке кислорода с последующим осаждением частиц углерода на металлической поверхности; печной – технический углерод по этому способу получается сжиганием масла или маслогазовой смеси углеводородов в турбулентном пламени с последующим охлаждением аэрозоля водой; термический – газообразное сырье (природный газ или ацетилен) подвергается разложению в реакторах без доступа воздуха.

В зависимости от способа производства, вида применяемого сырья и условий технологического процесса получают различные марки технического углерода, отличающиеся размерами частиц (дисперсностью), удельной поверхностью единицы массы (обычно выражаемой в м² на 1 г материала), содержанием водорода и кислорода, степенью структурности и некоторыми другими параметрами.

Все вышеперечисленные параметры в первую очередь определяют влияние технического углерода на технологические и технические свойства эластомерных композиций.

Кроме углерода в техническом углероде содержится от 0,5 до 0,9 мас. % водорода и 0,1–0,8 мас. % серы, которые переходят в него из сырья и распределяются по всему объему частицы; кислород (от 0,1 до 4,2 мас. %), который попадает в технический углерод в процессе его производства и концентрируется преимущественно в поверхностном слое частицы, а также минеральные вещества, которые попадают при охлаждении его водой в процессе производства. Наличие на поверхности частиц кислородсодержащих функциональных групп определяет кислую реакцию водной суспензии технического углерода, а минеральных веществ – слабощелочную.

Как уже отмечалось, основными характеристиками технического углерода являются дисперсность, структурность, плотность. Степень дисперсности оценивается по среднему диаметру частицы, удельной поверхности, а также по удельному числу частиц, которое характеризуется количеством частиц, содержащихся в единице массы или объема. Структурность технического углерода определяется степенью развитости первичных агрегатов и зависит от способа получения и используемого сырья. Особенно благоприятен для образования

первичных агрегатов печной способ. Возникающие между частицами химические связи углерод – углерод обуславливают высокую прочность первичных агрегатов. Количество сросшихся частиц в таких агрегатах колеблется от 2–3 для низкоструктурных марок до 200–600 для высокоструктурных.

Первичные агрегаты за счет межмолекулярных сил взаимодействия (ван-дер-ваальсовых и водородных) образуют вторичные структуры, причем их количество и прочность возрастают с уменьшением диаметра частиц, увеличением степени шероховатости и содержанием количества кислородных групп на поверхности наполнителя.

Вторичные структуры в отличие от первичных при введении технического углерода в эластомерную композицию разрушаются, но могут частично восстанавливаться в процессе хранения и вулканизации. Прямым методом определения структурности наполнителя является электронная микроскопия, косвенным методом – метод масляного числа.

Масляным числом, или адсорбцией масла, называется количество (в миллилитрах) нелетучей жидкости (например, льняного масла или дибутилфталата), химически инертной по отношению к техническому углероду, поглощаемое 1 частью наполнителя при растирании (до образования «лепешки»).

Масляное число является комплексным показателем, оно возрастает при росте как удельной поверхности, так и степени структурности. Для расчетов объема эластомерных композиций необходимы данные о плотности технического углерода. Обычно этот показатель определяют пикнометрическим методом с использованием спирта, ацетона и других растворителей. Однако из-за сложной структуры частиц наполнителя применение этих жидкостей приводит к заниженным результатам ($1800\text{--}1900\text{ кг/м}^3$), так как из-за своего размера они не могут проникнуть в мелкие промежутки между частицами и углубления на поверхности частиц технического углерода. Более близкие значения к истинной плотности получены при использовании жидкого гелия ($1900\text{--}2000\text{ кг/м}^3$).

Плотность технического углерода как материала характеризуется насыпной плотностью, которая в отличие от истинной, как правило, зависит от степени структурности и может колебаться в широких пределах ($50\text{--}300\text{ кг/м}^3$).

При такой малой насыпной плотности возникают определенные затруднения при транспортировке технического углерода, преодолеваемые его уплотнением (гранулированием). Гранулирование обеспе-

чивает повышение насыпной плотности до 350–400 кг/м³, уменьшает пыление, облегчает транспортировку и дозирование, снижает время смешения с каучуком.

Неорганические и органические наполнители. Существует ряд резиновых изделий, в которые нельзя вводить технический углерод. К ним относятся некоторые типы шлангов, применяемых при пескоструйной очистке и в центробежных насосах для абразивных суспензий. Эти изделия работают в особых условиях истирания, в которых требуется более высокая эластичность, чем наблюдается в эластомерных композициях с техническим углеродом. Для многих изделий специального назначения, например, электроизоляционных оболочек, особенно для высоких напряжений, не могут использовать этот тип наполнителя из-за его относительно высокой электропроводимости. Сюда же относятся изделия санитарии, гигиены и резиновой обуви, для которых в интересах сбыта предпочтительней использовать цветные резины.

По вышеизложенным причинам на практике кроме технического углерода применяется еще ряд материалов неорганического и органического происхождения. Среди них имеются активные наполнители, однако основная масса относится к неактивным.

Широко применяются коллоидная кремневая кислота (аэросил, белая сажа) или высокодисперсный оксид кремния. В зависимости от способа получения и технологических параметров получают наполнители, различающиеся размерами частиц, структурностью, природой поверхности и некоторыми другими свойствами. Наибольшей дисперсностью обладают аэросилы. Их удельная поверхность составляет от 150 до 420 м²/г и наиболее широкое применение они нашли для усиления силоксановых каучуков. Аэросилы получают пирогенным способом.

Коллоидная кремнекислота, полученная «мокрым» способом (белая сажа), является менее активным наполнителем, так как удельная поверхность в этом случае составляет 25–140 м²/г, и применяется в качестве усиливающего наполнителя резин на основе каучуков общего и специального назначения. Они позволяют получать цветные резины на основе каучуков нерегулярного строения, по прочностным свойствам не уступающие резинам с техническим углеродом одинаковой удельной поверхности. Как и технический углерод, этот вид наполнителя также имеет на поверхности полярные группы, которые эффективно адсорбируют ускорители вулканизации и тем самым снижают активность вулканизирующей группы.

Природный мел является одним из самых распространенных неактивных наполнителей из применяемых в резиновой промышленности. Он состоит преимущественно из CaCO_3 , содержание которого достигает 97–99%. Плотность мела составляет от 2500 до 2730 кг/м³, форма частиц в основном сферическая, однако она может существенно меняться в зависимости от способа обработки сырого мела. На практике применяются различные сорта мела: молотый, дезинтегрированный, отмученный, осажденный и активированный. Наиболее дисперсным является молотый мел – диаметр частиц 5–20 мкм (активированный и осажденный – около 0,04 мкм), благодаря этому он применяется для усиления бутадиеновых и бутадиен-стирольных каучуков. В резиновой промышленности мел используется не только как доступный дешевый наполнитель, но и как антиадгезив для опудривания резиновых смесей. Кроме того, введение мела в эластомерные композиции незначительно изменяет вязкость композиций, которые легко каландруются, шприцуются, имеют ровную поверхность и хорошо заполняют формы. Степень наполнения мелом определяется требованиями, предъявляемыми к резинам, и может достигать 200 мас. ч.

Из других неорганических материалов, находящих практическое применение, используют каолин, диатомит, барит, гипс, пемза, тальк, оксиды магния и цинка, фторид кальция. В отдельных случаях применяются и некоторые природные и синтетические материалы, например щелочной сульфатный лигнин, а также различные высокомолекулярные соединения, например полистирол, поливинилхлорид.

Пластификаторы. Пластификаторы вводят в полимеры для повышения пластичности материала при его переработке и увеличения эластичности при эксплуатации. Для проведения пластификации необходимо, чтобы пластификатор термодинамически совмещался с полимером, т. е. чтобы образовывался истинный раствор пластификатора в полимере.

Совместимость зависит от природы как полимера, так и пластификатора. Количество добавляемого пластификатора ограничивается взаимной растворимостью этих веществ. На практике широко применяют пластификаторы или их смеси, хорошо совместимые и ограниченно совместимые с полимером.

Если количество введенного пластификатора превышает концентрацию, которая соответствует пределу его совместимости с полимером, то избыток пластификатора может выделиться из системы при переработке, хранении или эксплуатации материала. Этот процесс

называется «выпотевание». Если растворимость пластификатора в полимере мала или пластификатор не совмещается с полимером, то образуется коллоидная система, способная разрушаться.

Пластификацию можно проводить различными способами:

- при производстве полимерных пленок, изготовлении искусственной кожи и лакокрасочных материалов – растворением полимера в растворе пластификатора;

- при пластификации поливинилхлорида, полиамидов, производных целлюлозы – сорбцией пластификатора полимером из эмульсий или растворов пластификатора;

- при пластификации фенолоформальдегидных, карбамидоформальдегидных олигомеров, полиэфиров, полиметилметакрилата – добавлением пластификатора к мономерам перед их полимеризацией или поликонденсацией;

- при пластификации поливинилхлорида – введением пластификатора в эмульсию полимера перед его переработкой;

- производство пластизолей, изделий из нитрата целлюлозы – непосредственной переработкой полимера с пластификатором.

Пластификаторы облегчают диспергирование в полимерах сыпучих добавок, снижают температуру переработки полимерных материалов. Некоторые пластификаторы придают полимерам ценные свойства: негорючесть, термо- и светостойкость.

В качестве пластификаторов наиболее часто используют сложные эфиры различных кислот и низкомолекулярные полиэфиры.

Применяемые пластификаторы должны отвечать определенным требованиям:

- совмещаться с полимерами;

- быть нелетучими (или малолетучими);

- не иметь запаха;

- проявлять пластифицирующее действие;

- обладать химической стойкостью;

- не экстрагироваться из полимера моющими средствами, растворителями, маслами;

- быть нетоксичными;

- быть доступными и иметь низкую стоимость.

Стабилизаторы. В процессе переработки полимеров и эксплуатации изделий ухудшаются их физико-механические свойства, т. е. протекает процесс старения. Старение происходит из-за воздействия на полимер тепла, света, кислорода воздуха, влаги, агрессивных химических агентов, механических нагрузок; все эти факторы создают условия

для возникновения и развития нежелательных химических реакций. По типу основного агента, который вызывает разрушение полимеров (процесс разрушения полимера в этом случае называется деструкцией), бывают следующие виды старения: тепловое, термоокислительное, световое, озонное (атмосферное), радиационное, утомление (под действием механических нагрузок). Обычно при старении одновременно с деструкцией происходит и процесс структурирования. Деструкция – это процесс разрыва химических связей, разрушения молекул полимеров. Структурирование – это дополнительное поперечное сшивание цепей макромолекул. Такое изменение структуры приводит к ухудшению эксплуатационных свойств: снижается механическая прочность, теряется эластичность, повышается жесткость и хрупкость. Старение полимеров происходит из-за окисления кислородом воздуха под влиянием световой, тепловой или другого вида энергии. Особенно быстро окисление протекает при повышенных температурах. Скорость окисления увеличивается в присутствии примесей металлов переменной валентности, которые могут присутствовать в полимере из-за коррозии аппаратуры или неполного удаления катализатора при синтезе полимера.

Для защиты полимеров от старения применяют специальные вещества – стабилизаторы, или их еще называют противостарители.

Стабилизаторы подразделяют на следующие группы:

- антиоксиданты – соединения, предотвращающие термическую и термоокислительную деструкцию;
- антиозонанты – вещества, предотвращающие озонное старение;
- светостабилизаторы – вещества, предотвращающие фотоокислительную деструкцию;
- антирады – вещества, предотвращающие радиационную деструкцию.

Стабилизаторы обычно вводят в полимер на стадии переработки в небольших количествах (до 5%). Стабилизаторы, которые подавляют развитие реакций деструкции, называют также ингибиторами. Ингибиторы способны распадаться на радикалы и обрывать цепную реакцию.

Антиоксиданты по механизму действия делятся на две группы:

- блокирующие стабилизаторы – вещества (ингибиторы), которые реагируют со свободными полимерными радикалами на стадии их образования. К ним относятся ароматические амины и фенолы с разветвленными алкильными заместителями;
- превентивные антиоксиданты – вещества, способные вызывать разложение образующихся в полимере первичных продуктов окисления (гидропероксидов). К ним относятся сульфиды, меркаптаны, тиофосфаты.

От термоокислительного старения эффективно защищают два совместно используемых стабилизатора, которые действуют по разным механизмам. Взаимное усиление действия двух и более стабилизаторов называется синергическим эффектом. Синергическим действием обладает, например, смесь дилаурилтиодипропионата (первичное действие) и ионола (вторичное действие). Эта смесь применяется для стабилизации полиолефинов. Кроме того, оксиды и соли металлов переменной валентности при повышенных температурах способны поглощать кислород, и в результате ослабляется термоокислительная деструкция.

Светостабилизаторы применяют для защиты полимеров от светового старения. Их действие основано на поглощении солнечного света. Светостабилизаторы также называются УФ-абсорберами или экранирующими стабилизаторами. Защитное действие заключается в том, что вся поглощенная ими энергия расходуется на перестройку их молекул.

Антирады способствуют повышению стойкости полимеров к действию ионизирующих излучений. К ним относятся различные ароматические углеводороды (антрацен, нафталин), амины, фенолы с алкильными заместителями и др. Антирады действуют как «энергетические губки» – они принимают на себя энергию, поглощенную полимером, и рассеивают ее в виде тепла или флуоресценции, не претерпевая при этом существенных изменений.

При выборе стабилизаторов надо принимать во внимание их доступность, стоимость и токсичность. Из крупнотоннажных полимеров наиболее склонен к старению поливинилхлорид, который способен выделять при разложении хлористый водород. Для его защиты в момент переработки применяют смесь стабилизаторов: стеараты кальция, свинца – для поглощения хлористого водорода; бензофенолы – для световой защиты от УФ-лучей; фосфиты – для разложения полимерных гидропероксидов при термоокислении.

В настоящее время разработан целый ряд стабилизаторов, применяемых в промышленности для таких полимеров, как полиолефины, поливинилхлорид, полистирол, полиформальдегид, полиамиды, поликарбонаты.

2. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

Лабораторная работа № 1 **ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИЭФИРНОЙ СМОЛЫ ИЗ АДПИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ**

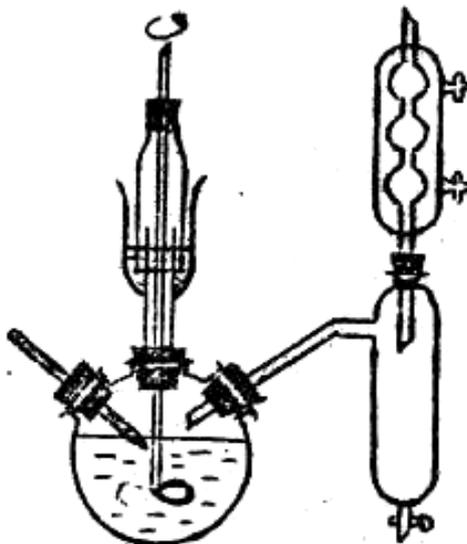
Выполнение работы

Цель работы: изучить кинетику поликонденсации на примере получения полиэфира из адипиновой кислоты и этиленгликоля.

Исходные вещества: адипиновая кислота, этиленгликоль.

Оборудование: трехгорлая колба с обратным холодильником, воздушная баня, ловушка Дина и Старка, термометр на 250°C, жестяная форма для готовой смолы.

Методика работы. Взвешивают 14,6 г адипиновой кислоты и 7 мл этиленгликоля и помещают в трехгорлую колбу, снабженную термометром, ловушкой Дина и Старка (для улавливания образующейся воды) и обратным холодильником (рисунок). Реакцию проводят на воздушной бане при температуре в реакционной массе 175–185°C. Сразу после образования расплава и через 0,5; 1; 1,5; 2 часа отбирают пробы реакционной массы и определяют кислотные числа. Образовавшуюся вязкую жидкость выливают в горячем виде в жестяную форму, где она при остывании превращается в воскообразную массу.



Трехгорлая колба, снабженная термометром,
ловушкой Дина и Старка
и обратным холодильником

Определение кислотного числа (ГОСТ 22304-77)

Оборудование: стакан вместимостью 50 мл или коническая колба 250 мл с пришлифованными холодильниками; водяная баня, аналитические весы.

Методика работы. В стаканчики или конические колбы помещают навески полимера 0,5 г и растворяют их в нейтральном растворителе (ацетоне, 10 мл). При медленном растворении полимера колбы соединяют с обратным холодильником и выдерживают в водяной бане при температуре кипения растворителя до растворения полимера. Затем раствор полимера титруют 0,5 н. раствором КОН в этиловом спирте в присутствии индикатора (фенолфталеина) до появления розовой окраски.

Кислотное число (в мг КОН/г) вычисляют по формуле

$$\text{кислотное число} = K \cdot a \cdot T \cdot 1000 / g,$$

где K – поправочный коэффициент к титру 0,5 н. раствора едкого кали, равен 1; a – количество 0,5 н. раствора едкого кали, израсходованного на титрование, мл; T – количество едкого кали в граммах в 1 мл 0,5 н. раствора едкого кали, для 0,5 н. КОН $T = 0,0281$ г/мл; g – навеска полимера, г.

Задание: вычислить молекулярную массу полученного полиэфира, пользуясь формулой

$$M = 56 \cdot 1000 / \text{кислотное число},$$

и привести графическую зависимость величины молекулярной массы от продолжительности поликонденсации.

Лабораторная работа № 2 **КИНЕТИКА ВУЛКАНИЗАЦИИ КАУЧУКА**

Выполнение работы

Цель работы: изучить закономерности процесса структурирования каучука.

Исходные вещества: пленки из каучука толщиной 2 мм, тальк.

Оборудование: термошкаф, пластины из жести размером 100×250 мм.

Методика работы. Для вулканизации используют пленки, полученные из резиновых смесей. Количество пленок – 5: четыре вулканизируются в воздушном термостате при температуре 433 К в течение 20,

40, 60, 80 мин, одна пленка не вулканизуется. Перед работой необходимо подготовить 5 конвертов для хранения в них пленок, конверты пометить. Для ускорения опыта все пленки, которые будут вулканизоваться, помещают в термостат одновременно и вынимают через соответствующее время. Для предохранения рук от ожогов следует вынимать пленки в рукавицах или с помощью полотенца. После вулканизации пленки отделяют от пластин, на которых они вулканизовались. Для лучшего отделения края пленок подрезают скальпелем, а для предохранения от слипания опудривают с двух сторон тальком. Полученные пленки используются для определения степени набухания.

Для каждой точки вулканизации определяют:

- 1) максимум набухания;
- 2) число поперечных связей по максимуму набухания.

Изменение способности к набуханию

По мере изменения состава и структуры вулканизата в результате вулканизации происходит потеря его способности растворяться в обычных для каучука растворителях.

Технический вулканизат способен только ограниченно набухать, причем максимум набухания зависит от времени вулканизации и, таким образом, может служить показателем степени вулканизации.

Исходные вещества: вулканизованная пленка, ксилол, эфир.

Оборудование: стеклянные бюксы, электронные весы, пинцет.

Методика работы. Из каждой пленки вырезают по одному образцу (кусочки квадратной формы 3×3 мм – 50 мг). Берут 6 бюксов, каждый из них помечают индексами, которые были на пленках. Образцы пленок взвешивают на электронных весах.

Взвешенные образцы помещают в бюксы, которые затем наполовину заливают ксилолом.

Образец пленки, вулканизуемой 80 мин, через 10 мин вынимают пинцетом из бюкса, ополаскивают в эфире и помещают на чашку электронных весов. Массу набухшего образца определяют по показанию весов через 30 с после ополаскивания в эфире. Затем образец вновь помещают в бюкс для дальнейшего набухания. Аналогичные взвешивания проводят через каждые 10 мин. Когда образец перестанет увеличиваться в массе, что свидетельствует о достижении максимума набухания, взвешивают остальные образцы. По окончании

работы растворитель сливают в специальную бутылку (в раковину сливать нельзя).

По данным образца, вулканизовавшегося 80 мин, строят график зависимости степени набухания от времени набухания.

Степень набухания полимера Q рассчитывают по формуле

$$Q = \rho_k / \rho_p \cdot (m_n - m_c) / m_c,$$

где ρ_k – плотность каучука, кг/м³; ρ_p – плотность растворителя, кг/м³; m_n – масса набухшего образца, кг; m_c – масса сухого образца (до набухания), кг.

Плотность каучука: для НК, СКИ – 920 кг/м³; СКС – 940 кг/м³; СКД – 910 кг/м³; наирита – 1210 кг/м³; бутилкаучука – 920 кг/м³.

Плотность растворителя: для бензола – 880 кг/м³; *m*-ксилола – 867 кг/м³; толуола – 866 кг/м³; *n*-гексана – 659 кг/см³.

Сопоставляя данные всех образцов, строят график зависимости максимума набухания от времени вулканизации.

Результаты сводят в табл. 2 и 3.

Таблица 2

Определение зависимости степени набухания от времени набухания

Время набухания, мин	Масса набухшего образца, г
10	
20	
...	

Таблица 3

Определение зависимости степени набухания от времени вулканизации

Время вулканизации, мин	0	20	40	60	80
Номер образца					
Первоначальная масса образца, г					

Масса максимально набухшего образца, кг:

$$Q_{\text{макс}} = \rho_k / \rho_p \cdot (m_{\text{макс}} - m_c) / m_c,$$

где $Q_{\text{макс}}$ – максимальная степень набухания полимера; $m_{\text{макс}}$ – масса максимально набухшего образца.

Задания: 1) осуществить процесс вулканизации пленок при разных условиях; 2) оценить способность вулканизованных пленок к набуханию.

Лабораторная работа № 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МАСЛА В КАУЧУКЕ

Выполнение работы

Цель работы: ознакомиться с количественным анализом каучуков.

Исходное вещество: спирто-толуольная смесь (7 : 3 по объему).

Оборудование: колбы вместимостью 100 мл с притертыми воздушными холодильниками; колбы мерные на 100 мл; часовые стекла диаметром 45 мм; песочная баня; электротермостат.

Методика работы. 1 г мелко нарезанного каучука, взвешенного с точностью до 0,0002 г, помещают в колбу, наливают в нее 30 мл спирто-толуольной смеси, присоединяют колбу к обратному холодильнику и нагревают на песочной бане 30 мин. Затем колбу охлаждают водой, отделяют от холодильника и экстракт сливают в мерную колбу вместимостью 100 мл. В колбу для экстрагирования вновь наливают 30 мл спирто-толуольной смеси, и экстрагирование повторяют еще два раза, сливая каждый раз экстракты в ту же мерную колбу. Продолжительность каждого экстрагирования – 30 мин. Затем каучук дважды обмывают спирто-толуольной смесью порциями по 5 мл и сливают смесь в ту же мерную колбу, доводя таким образом объем раствора до метки. Кусочки каучука количественно удаляют из колбы, отжимают на фильтровальной бумаге, нарезают на тонкие полоски, помещают на взвешенное часовое стекло и сушат в термостате при 383 К до постоянной массы.

Содержание масла в каучуке (X , мас. %), рассчитывают по формуле

$$X = (a - b) \cdot 100 / a,$$

где a – навеска каучука, взятая на экстрагирование, г; b – масса высушенного каучука после экстрагирования, г.

За результат анализа принимают среднее значение из результатов двух определений, расхождение между которыми не превышает 1 мас. %.

Лабораторная работа № 4

АНАЛИЗ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

Цель работы: ознакомиться с количественным анализом резин.

Определение масляного числа

Исходные вещества: дибутилфталат, техуглерод.

Оборудование: фарфоровая чашка № 3 или 4 по ГОСТ 9147-59, микробюретка по ГОСТ 1770-64 вместимостью 1–2 мл, лопатка стеклянная или алюминиевая.

Методика работы. Около 0,5 г техуглерода марки П701, взвешенного с точностью до 0,01 г, помещают в фарфоровую чашку, приливают из микробюретки по каплям дибутилфталат; при этом после добавления каждой капли смесь техуглерода и дибутилфталата тщательно растирают лопаткой до исчезновения со стенок чашки маслянистых слоев дибутилфталата.

Дибутилфталат прекращают добавлять в момент сбора всего техуглерода на лопатке. Полученная лепешка не должна ломаться или разделяться при легком надавливании.

Для параллельного испытания приливают сразу 80–90% дибутилфталата, пошедшего для первого испытания, а затем его приливают по каплям.

Продолжительность растирания смеси – 5–7 мин для марок П324, П514; 6–8 мин для марки П705; 4–6 мин для марки П803.

Расчет. Масляное число X (мл/100 г) вычисляют по формуле $X = 200V$, где V – объем абсорбированного дибутилфталата, мл.

За результат испытания принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, которые не должны отличаться друг от друга более чем на 6 мл/100 г.

Определение содержания влаги

Исходное вещество: техуглерод.

Оборудование: бюксы по ГОСТ 7148-54; эксикатор по ГОСТ 6371-64; шкаф сушильный.

Порядок выполнения работы. Около 2 г испытуемого техуглерода, предварительно высушенного до постоянной массы и взвешенного в бюксе с точностью 0,0002 г, помещают на 2 ч в сушильный шкаф, нагретый до 105–110°C. Затем бюкс переносят в эксикатор на 20–30 мин, после чего взвешивают с точностью до 0,0002 г. Содержание влаги X , %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(a - b) \cdot 100}{a},$$

где a – масса техуглерода до высушивания, г; b – масса техуглерода после высушивания, г.

За результат испытания принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, которые не должны отличаться друг от друга более чем на 0,15% при содержании влаги до 2,5% и на 0,05% при содержании влаги до 0,5%.

3. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Классификация высокомолекулярных соединений.
2. Методы синтеза полимеров.
3. Полимеризация полимеров. Методы полимеризации.
4. Поликонденсация полимеров. Методы поликонденсации.
5. Состав полимерных композиций.
6. Наполнители. Их свойства.
7. Пластификаторы. Свойства пластификаторов.
8. Цель и методы получения полимерных композиций.
9. Эластомеры. Их свойства и назначение.
10. Дать характеристику основных классов отвердителей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шур, А. М. Высокомолекулярные соединения / А. М. Шур. – М.: Высшая школа, 1981. – 510 с.
2. Киреев, В. В. Высокомолекулярные соединения / В. В. Киреев. – М.: Высшая школа, 1992. – 512 с.
3. Производство изделий из полимерных материалов / В. К. Крыжановский [и др.]. – СПб.: Профессия, 2004. – 464 с.
4. Корнев, А. Е. Технология эластомерных материалов / А. Е. Корнев, А. М. Буканов, О. Н. Шевердلاءев. – М.: Эксим, 2000. – 288 с.
5. Махлис, Ф. А. Терминологический справочник по резине / Ф. А. Махлис, Д. Л. Федюкин. – М.: Химия, 1989. – 399 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	3
1. Общая характеристика высокомолекулярных соединений, их строение, особые свойства, синтез. Состав пластических масс	4
2. Лабораторные работы	19
Лабораторная работа № 1. Получение полиэфирной смолы из адипиновой кислоты и этиленгликоля	19
Лабораторная работа № 2. Кинетика вулканизации каучука	20
Лабораторная работа № 3. Определение содержания масла в каучуке	23
Лабораторная работа № 4. Анализ технического углерода	23
3. Контрольные вопросы.....	25
Литература.....	26

**ТЕХНОЛОГИЯ И ОБОРУДОВАНИЕ
СИНТЕЗА И ПЕРЕРАБОТКИ
ПОЛИМЕРОВ**

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ

Составитель **Долинская** Раиса Моисеевна

Редактор *О. П. Приходько*
Компьютерная верстка *О. П. Приходько*

Подписано в печать 14.02.2011. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 1,6. Уч.-изд. л. 1,7.
Тираж 100 экз. Заказ .

Отпечатано в Центре издательско-полиграфических
и информационных технологий учреждения образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220006. Минск, Свердлова, 13а.
ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.
ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.