

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

А. И. Глоба, Э. Т. Крутько

ТЕХНОЛОГИЯ ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС



Лабораторный практикум

*Рекомендовано
учебно-методическим объединением
по химико-технологическому образованию
в качестве учебно-методического пособия
для студентов учреждений высшего образования
по специальности 1-48 01 02 «Химическая технология
органических веществ, материалов и изделий»
специализации 1-48 01 02 04 «Технология
пластических масс»*

Минск 2020

УДК 678.5(075.8)

ББК 35.71я73

Г52

Р е ц е н з е н т ы :

кафедра физики и химии учреждения образования «Белорусский государственный университет транспорта» (доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой *Е. Ф. Кудина*);
доктор химических наук, доцент, заведующий лабораторией полимерсодержащих дисперсных систем государственного научного учреждения «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси» *Е. В. Воробьева*

Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Глоба, А. И.

Г52 Технология пластических масс. Лабораторный практикум : учеб.-метод. пособие для студентов специальности 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий» специализации 1-48 01 02 04 «Технология пластических масс» / А. И. Глоба, Э. Т. Крутько. – Минск : БГТУ, 2020. – 157 с.
ISBN 978-985-530-818-9.

В учебно-методическом пособии приведены научно-теоретические и химико-технологические сведения о синтезе полимеров полимеризационного типа и о процессах поликонденсации реакционноспособных полифункциональных мономеров при получении олигомеров и полимеров поликонденсационного типа. Даны рецептуры исходных составов для их синтеза, технологические параметры проведения соответствующих химических реакций, рассмотрены методики контроля протекающих при этом превращений, способы получения разнообразных материалов на основе синтезированных полимер-олигомерных систем, методы исследования их структуры и свойств.

Пособие предназначено для студентов специальности «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий» специализации «Технология пластических масс», а также может использоваться преподавателями учреждений высшего и среднего специального образования, инженерно-техническими и научными работниками.

УДК 678.5(075.8)

ББК 35.71я73

ISBN 978-985-530-818-9

© УО «Белорусский государственный технологический университет», 2020

© Глоба А. И., Крутько Э. Т., 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	7
Раздел А. ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ	8
Лабораторная работа № 1. Кинетика полимеризации стирола в массе.....	19
Лабораторная работа № 2. Полимеризация стирола в массе при разных концентрациях инициатора	21
Лабораторная работа № 3. Полимеризация метилметакрилата в массе при разных температурах	23
Лабораторная работа № 4. Полимеризация метилметакрилата в массе.....	26
Лабораторная работа № 5. Полимеризация стирола в массе в присутствии агента передачи цепи	27
Лабораторная работа № 6. Получение поливинилацетата в массе.....	29
Лабораторная работа № 7. Получение поливинилового спирта омылением поливинилацетата	30
Лабораторная работа № 8. Получение поливинилформальа ацеталированием поливинилового спирта	32
Лабораторная работа № 9. Полимеризация стирола в растворе при различных концентрациях мономера	34
Лабораторная работа № 10. Полимеризация метилметакрилата в различных растворителях	35
Лабораторная работа № 11. Полимеризация акрилонитрила в растворе	36
Лабораторная работа № 12. Полимеризация метилметакрилата в суспензии	38
Лабораторная работа № 13. Полимеризация стирола в суспензии	40
Лабораторная работа № 14. Полимеризация стирола в эмульсии	41



Лабораторная работа № 15. Полимеризация винилацетата в эмульсии.....	42
Лабораторная работа № 16. Катионная полимеризация α -метилстирола, инициированная серной кислотой	44
Лабораторная работа № 17. Анионная полимеризация гексаметилен-1,6-диизоцианата.....	45
Раздел Б. ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ	48
Глава 1. ФЕНОЛОАЛЬДЕГИДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ.....	58
Лабораторная работа № 18. Получение новолака поликонденсацией фенола с формальдегидом в кислой среде	61
Лабораторная работа № 19. Получение резола поликонденсацией фенола с формальдегидом в присутствии аммиака.....	62
Лабораторная работа № 20. Получение фенолофурфурольного полимера и пресс-порошка на его основе.....	64
Лабораторная работа № 21. Получение резорциноформальдегидного полимера	65
Лабораторная работа № 22. Получение фенолоформальдегидного олигомера, модифицированного канифолью	66
Лабораторная работа № 23. Получение углепластика	67
Лабораторная работа № 24. Получение сильнокислого катионита конденсацией <i>n</i> -оксибензолсульфокислоты с формальдегидом в кислой среде	69
Глава 2. КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ.....	71
Лабораторная работа № 25. Поликонденсация карбамида с формальдегидом	75
Лабораторная работа № 26. Синтез меламиноформальдегидной смолы, модифицированной бутиловым спиртом	76
Глава 3. ЭПОКСИДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ	79
Лабораторная работа № 27. Получение клея горячего отверждения на основе полиэпоксида и малеинового ангидрида.....	85

Лабораторная работа № 28. Эпоксидирование новолачной смолы	86
Лабораторная работа № 29. Получение литьевого компаунда на основе наполненного полиэпоксида	88
Глава 4. ПОЛИАМИДЫ	89
Лабораторная работа № 30. Получение полигексаметиленадипамида и полигексаметиленсебацинамида	96
Глава 5. ПОЛИЭФИРЫ.....	99
Лабораторная работа № 31. Получение полиэфира из фталевого ангидрида и этиленгликоля.....	101
Лабораторная работа № 32. Получение полиэфира из фталевого ангидрида и пентаэритрита.....	102
Лабораторная работа № 33. Получение полиэфира, модифицированного жирными кислотами.....	103
Лабораторная работа № 34. Получение тощего глифталевого полиэфира, модифицированного касторовым маслом.....	104
Лабораторная работа № 35. Получение жирного глифталевого полиэфира, модифицированного дегидратированным касторовым маслом	105
Лабораторная работа № 36. Получение тощего глифталевого полиэфира, модифицированного кокосовым маслом	107
Лабораторная работа № 37. Получение сополимера смешанного ненасыщенного полиэфира со стиролом и литого изделия на его основе.....	108
Глава 6. ПОЛИИМИДЫ	110
Лабораторная работа № 38. Получение полипиромеллитамидокислоты в растворе с превращением ее в полиимид	111
Раздел В. МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗОВ	113
Перегонка в вакууме	113
Перекристаллизация	120
Возгонка	124
Определение молекулярной массы вискозиметрическим методом	125
Определение кажущейся вязкости по Брукфильду	133
Определение кислотного числа	134



Определение гидроксильного числа	135
Определение молекулярной массы полиэфиров методом анализа концевых групп.....	137
Определение иодного числа.....	137
Определение эфирного числа.....	138
Качественное определение растворимости полимеров	139
Количественное определение растворимости полимеров	139
Определение сухого остатка в смоле	140
Определение степени отверждения полимера по содержанию в нем гель-золь-фракции	141
Определение температуры каплепадения по методу Уббелоде	142
Определение температуры плавления в капилляре	143
ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ	144
ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ	150

ПРЕДИСЛОВИЕ



Современная промышленность, которая не обходится без применения олигомерных, полимерных соединений и пластических масс на их основе, базируется на новейших достижениях химии и технологии высокомолекулярных соединений и отличается использованием тонких химических процессов в масштабах промышленности. Это требует от будущего инженера-химика-технолога, который специализируется в направлении технологии пластических масс, 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 практикуме приведены общие сведения и методические указания, необходимые при выполнении практических работ по курсу «Технология пластических масс». Детальное изучение этого материала и умение применять на практике соответствующие приемы исследования высокомолекулярных соединений должны обеспечить возможность выполнения не только всех работ, которые приведены в лабораторном практикуме, но и индивидуальных заданий, без которых невозможна подготовка специалистов, соответствующих современным требованиям.

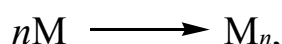
Данные лабораторные работы должны на практике ознакомить студентов со всеми возможными методами получения полимеров, с особенностями физико-химических процессов, которые протекают при этом, с элементами качественного и количественного анализа полимеров.

Для всесторонней подготовки студентов к самостоятельной работе очень важно проведение систематических исследований, которые направлены на установление закономерностей процессов, поиск оптимальных условий их реализации. В рамках лабораторного практикума такие исследования сложно осуществить, так как они требуют много времени. Тем не менее на базе собранных в практикуме работ, которые имеют характер самостоятельного исследования и могут быть выполнены в соответствии с учебными программами курса, можно получать более прочные и обширные знания в области технологии пластических масс.



ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Полимеризация – это реакция соединения молекул мономера, которая приводит к получению макромолекул:



где n – степень полимеризации; M – молекула мономера; M_n – макромолекула, которая состоит из n мономерных звеньев.

Молекулы мономера, включенные в состав макромолекул, становятся их мономерными звеньями. Элементный состав макромолекул (без учета концевых групп) не отличается от состава мономера.

Обязательными стадиями полимеризации являются инициирование, рост макромолекул и обрыв полимерных цепей.

В полимеризации могут участвовать одновременно два или несколько разных мономеров. Такую полимеризацию называют совместной, или сополимеризацией.

Радикальная полимеризация и сополимеризация

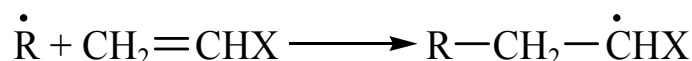
Радикальная полимеризация всегда протекает по линейному механизму. Функции активных промежуточных продуктов при радикальной полимеризации выполняют свободные радикалы.

К числу распространенных мономеров, вступающих в радикальную полимеризацию, относятся: этилен, винилхлорид, тетрафторэтилен, акрилонитрил, метилакрилат, стирол, бутадиен, хлоропрен и др.

Инициирование радикальной полимеризации сводится к созданию в реакционной зоне свободных радикалов, способных формировать реакционные цепи.

Наиболее удобными источниками свободных радикалов являются азосоединения, например азодинитрил, поскольку скорость их распада практически не зависит от природы растворителя и мономера. Таким образом, распад не сопровождается какими-нибудь побочными линейными реакциями. Радикал, который получается

при распаде инициатора, присоединяется к молекуле мономера и начинает реакцию цепь:

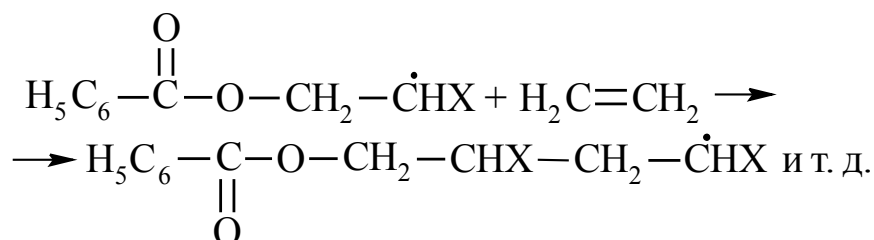


Энергия активации, которая характеризует инициирование, обычно близка к энергии связи, которая разрывается при распаде инициатора.

Для большинства инициаторов эта величина находится в пределах 105–150 кДж/моль. Поэтому достаточно высокие скорости инициирования могут быть достигнуты при температурах выше 50°C. При высоких температурах полимеризация может протекать и без введения инициаторов. В этом случае возникновение радикалов отмечается как вследствие наличия небольшого количества пероксидных примесей, так и в результате достаточно энергичных столкновений молекул мономера. Для радикальной полимеризации при пониженных температурах используют окислительно-восстановительное инициирование. Полимеризацию в этом случае вызывают свободные радикалы, образующиеся в качестве промежуточных продуктов при окислительно-восстановительных реакциях. Такой способ инициирования широко применяется для эмульсионной полимеризации.

В лабораторной практике часто используют фотохимическое инициирование, основанное на получении свободных радикалов в результате поглощения квантов света молекулами мономера или молекулами специально введенных фотоинициаторов и фотосенсибилизаторов. Радикальная полимеризация может быть также вызвана воздействием излучения высоких энергий (γ -лучи, быстрые электроны, α -частицы, нейтроны и т. д.). Этот способ инициирования называется радиационно-химическим.

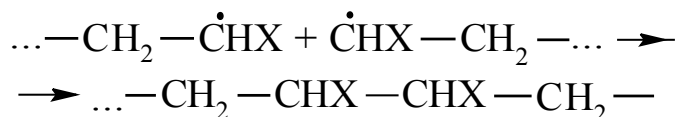
Рост цепи осуществляется последовательным присоединением молекул мономера к радикалам, образующимся в ходе инициирования, например:



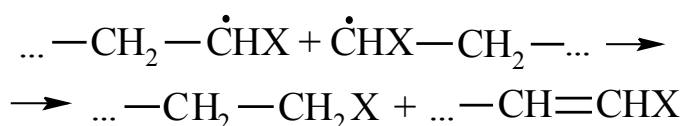
Энергия активации роста цепи лежит в пределах 12–40 кДж/моль.

Вместе с инициированием и ростом цепи радикальная полимеризация включает также реакции обрыва цепи. Обрыв приводит

к исчезновению в системе активных радикалов или к замене их малоактивными радикалами, не способными к присоединению молекул мономера. Обрыв цепи может произойти при взаимодействии двух растущих радикалов в результате их рекомбинации:



или диспропорционирования:

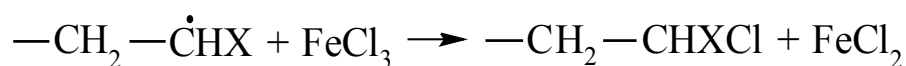


Энергия активации обрыва цепи обычно не превышает 6 кДж/моль. Цепи обрываются также при взаимодействии радикалов с ингибитором.

Ингибиторами могут быть малоактивные стабильные свободные радикалы, которые сами не иницируют полимеризацию, однако способны рекомбинировать или диспропорционировать с растущими радикалами.

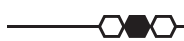
Другой, более распространенный тип ингибиторов – это вещества, молекулы которых взаимодействуют с активными радикалами, насыщают их свободные валентности, а сами превращаются в малоактивные радикалы. К числу таких ингибиторов относятся многие хиноны (бензохинон), ароматические ди- и тринитросоединения (динитробензол, тринитробензол), молекулярный кислород, сера и др.

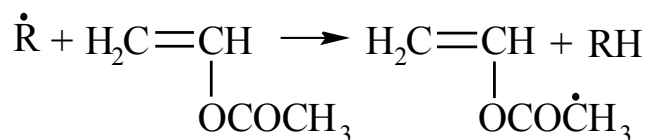
Ингибиторами являются также соединения металлов переменной валентности (например, соли трехвалентного железа, двухвалентной меди и др.). Ниже приведена реакция ингибирования за счет передачи электрона:



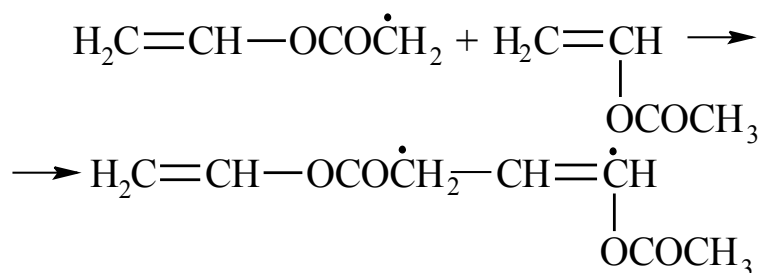
Обрыв цепи может произойти на любой стадии роста активного радикала. В этом заключается причина полидисперсности синтетических полимеров.

Для радикальной полимеризации характерны реакции передачи цепи, сущность которых заключается в отрыве растущим радикалом атома или группы атомов от какой-нибудь молекулы (передатчика цепи). Так, передача цепи может осуществляться через молекулы мономера:

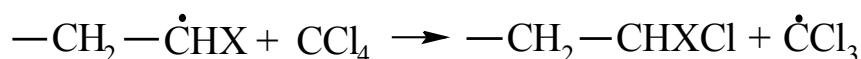




В этом случае активный радикал \dot{R} отрывает один из атомов водорода ацетильной группы, превращая молекулу мономера в мономерный радикал, который может реагировать с другой молекулой мономера, начиная рост новой макромолекулы:



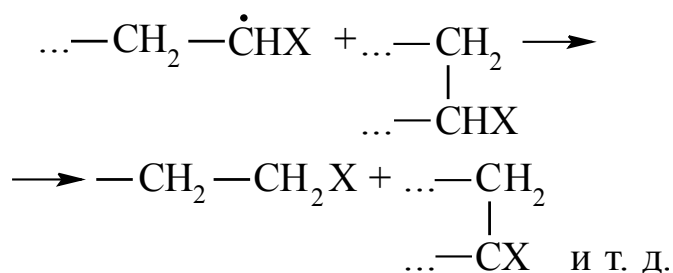
Роль передатчика цепи могут выполнять его молекулы:



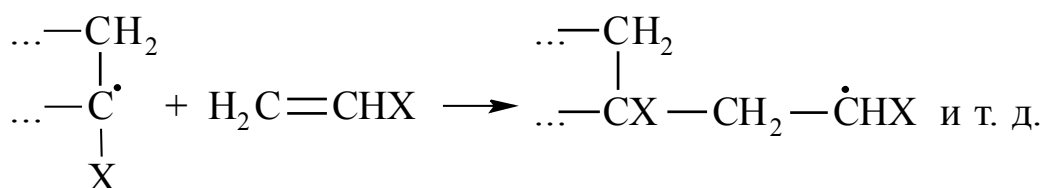
Взаимодействие растущего радикала с молекулой передатчика цепи приводит к остановке роста данной материальной цепи, что снижает молекулярную массу полимера. Это явление широко используется при синтезе полимеров для регулирования их молекулярной массы.

В присутствии большого количества энергетических передатчиков цепи получаются очень короткие цепи. Такие процессы называются целомеризацией.

Передача цепи может осуществляться через полимерные молекулы, которые успели образоваться в реакционной системе:



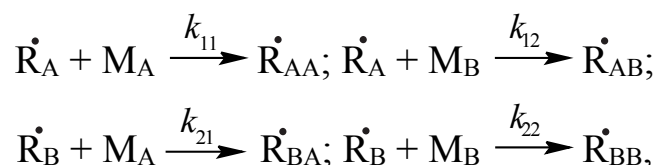
Новый макрорадикал присоединяет молекулы мономера:



В итоге получаются разветвленные макромолекулы.

Таким образом, передача цепи через полимер служит одним из источников возникновения разветвления в полимерных цепях.

Радикальную сополимеризацию инициируют теми же способами, что и радикальную полимеризацию. Для нее, в принципе, характерны те же механизмы роста, обрыва и передачи цепи. При радикальной сополимеризации двух мономеров M_A и M_B возможны следующие элементарные реакции:



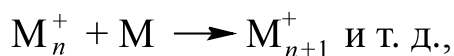
где R_A – радикал с концевым звеном состава M_A ; R_B – радикал с концевым звеном состава M_B ; k_{11} , k_{12} , k_{21} , k_{22} – соответственно константы скорости реакции.

Ионная полимеризация и сополимеризация

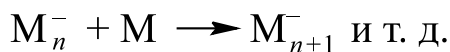
Ионная полимеризация изучена в значительно меньшей степени, чем радикальная. Активными промежуточными продуктами при ионной полимеризации являются ионы, ионные пары или поляризованные комплексы.

Ионная полимеризация может осуществляться как по цепному, там и по ступенчатому механизму. Различают два типа цепной полимеризации – катионную и анионную.

При катионной полимеризации реакционноспособный конец растущей цепи заряжен положительно:



при анионной – отрицательно:

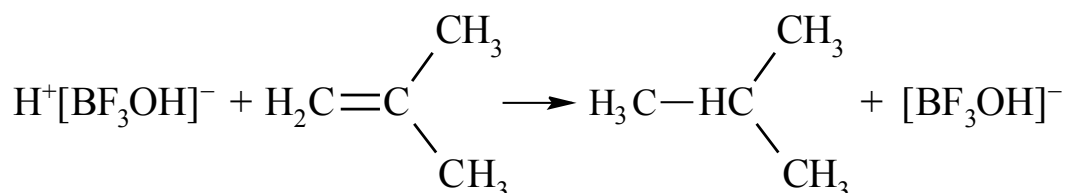
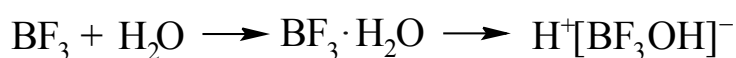


В катионную полимеризацию легко вступают мономеры винилового и дивинилового рядов, которые удерживают электронодонорные заместители около двойной связи (например, изобутилен, пропилен, *α*-метилстирол, виниловые эфиры, изопрен и др.). С увеличением электроотрицательности заместителя способность виниловых мономеров к катионной полимеризации возрастает. Кроме того, в катионную полимеризацию могут вступать некоторые гетероциклические мономеры (например, оксиды олефинов, некоторые

карбонилсодержащие соединения (по связи C=O), например формальдегид). Катализаторами полимеризации служат электроноакцепторные соединения; типичными катализаторами являются апротонные кислоты: BF_3 , SnCl_4 , TiCl_4 , FeCl_3 и др.

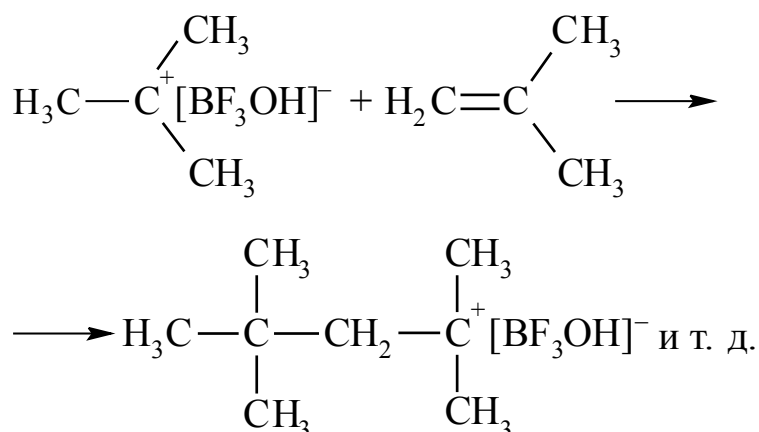
При катионной полимеризации существенную роль играют сокатализаторы: вода, протонные кислоты, спирты, возможно галогеналканы, эфиры и др., которые образуют комплексы с катализаторами.

Инициирование на примере катионной полимеризации изобутилена в присутствии BF_3 и небольшого количества воды (сокатализатор) можно представить следующим образом:



В результате появляются активный катион карбония и соответствующий анион, который в среде с невысокой диэлектрической проницаемостью остается в непосредственной близости от катиона, создавая с ним ионную пару.

Катионы карбония при катионной полимеризации во многих случаях выполняют функцию активных промежуточных продуктов. Цепь растет путем последовательного присоединения молекул мономера к катиону:



Обрыв цепи при катионной полимеризации – явление редкое.

В отличие от радикальной полимеризации скорость катионной полимеризации очень сильно зависит от химической природы

применяемого растворителя. Так, скорость реакции полимеризации стирола под воздействием SnCl_4 в среде углеводородов в 10^3 раз меньше, чем в среде хлористого этилена. С увеличением диэлектрической проницаемости растворителя скорость катионной полимеризации резко возрастает, а суммарная энергия активации процесса катионной полимеризации часто отрицательна.

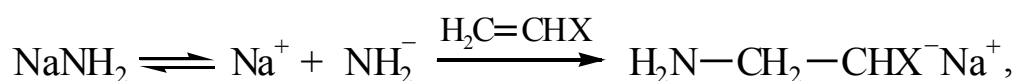
В таких случаях скорость катионной полимеризации увеличивается с понижением температуры.

В анионную полимеризацию легко вступают мономеры винилового и дивинилового рядов, которые содержат электроноакцепторные заместители у двойной связи (например, цианистый винилден, нитроэтилен, акрилонитрил, метакрилонитрил, акриловые и метакриловые эфиры). Способность виниловых и дивиниловых мономеров к анионной полимеризации возрастает с увеличением электроотрицательности заместителя.

Кроме того, в анионную полимеризацию могут вступать оксиды олефинов, некоторые карбонилсодержащие соединения, например альдегиды (по связи $\text{C}=\text{O}$), и др. Катализаторами анионной полимеризации служат электронодонорные соединения. Типичными катализаторами являются амиды щелочных металлов, щелочные металлы и их растворы в жидком аммиаке, металлоорганические соединения щелочных металлов, например металлалкилы, и др.

Механизм анионной полимеризации, которая инициируется, например, амидом натрия в жидком аммиаке, можно представить следующей схемой:

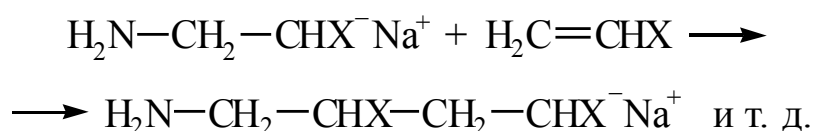
1) инициирование:



где $\text{X} = -\text{C}_6\text{H}_5$; $-\text{C}=\text{N}$; COOR_3 и др.

В результате появляется активный центр – карбанион, который, возможно, остается в непосредственной близости от положительно заряженного иона натрия, образуя с ним ионную пару;

2) рост цепи:



Обрыв и передача цепи при анионной полимеризации в ряде случаев практически не имеют места, а после превращения всего мономера в реакционной массе сохраняются активные полимерные карбанионы («живые цепи»), количество которых равно количеству первоначально введенных молекул катализатора.

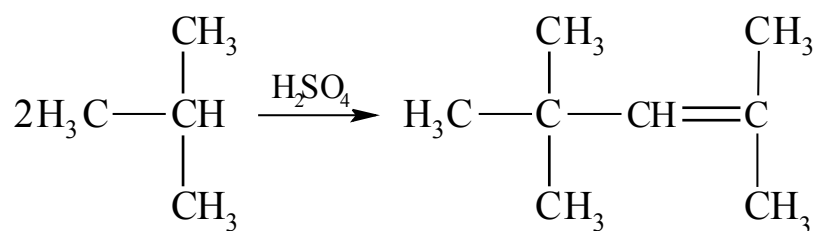
Полимеры, которые получаются по механизму «живых цепей», при достаточно большой скорости инициирования характеризуются очень узким молекулярно-массовым распределением. Скорость анионной полимеризации, как и скорость катионной полимеризации, существенно зависит от природы растворителя и, как правило, возрастает с увеличением его диэлектрической проницаемости.

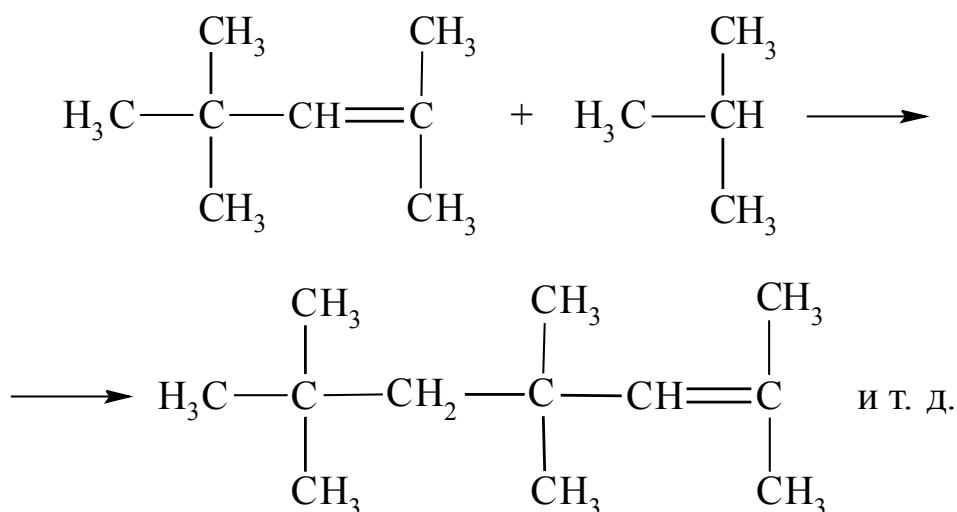
Относительные активности мономеров, проявляющиеся в катионной и анионной полимеризации, часто довольно сильно отличаются от этих же характеристик радикальной полимеризации. Поэтому при одинаковых соотношениях мономеров в смеси в зависимости от типа полимеризации могут быть получены сополимеры, резко отличающиеся по составу.

Ионно-координационная полимеризация занимает промежуточное положение между цепной и ступенчатой полимеризацией. Резкой границы между этими типами реакций нет.

При ступенчатой полимеризации присоединение молекулы мономера к макромолекуле, которая образуется в результате реакции, происходит с миграцией атомов или атомных группировок. В отличие от цепной полимеризации растущие макромолекулы являются стабильными валентно-ненасыщенными соединениями и на любой стадии могут быть выделены. Однако в большинстве случаев разрыв связей при миграции атомов или атомных группировок осуществляется гетеролитически.

В этом смысле ступенчатую полимеризацию можно рассматривать как разновидность ионной полимеризации. Примером ступенчатой полимеризации служит полимеризация изобутилена в присутствии серной кислоты:





Стереоспецифическая полимеризация

В общем случае мономерные звенья могут иметь разные пространственные конфигурации в полимерной цепи. Конфигурация каждого звена, включаемого в цепь, определяется в момент присоединения до реакционно-активного конца очередной молекулы мономера и в дальнейшем не может быть изменена без химического воздействия на полимер. Если полимеризация протекает так, что из ряда возможных последовательных конфигураций при построении макромолекулы формируется одна или несколько конфигураций в определенном порядке, то полимеризацию называют стереоспецифической.

Ионная полимеризация может характеризоваться значительно большей стереоспецифичностью, чем радикальная. Это обусловлено не только взаимодействием концевых звеньев растущих полимерных цепей, но и воздействием других компонентов каталитического комплекса.

Стереоспецифическая полимеризация в присутствии катализаторов ионной полимеризации в большинстве случаев, вероятно, протекает по ионно-координационному механизму. Образование комплекса активного центра и молекулы мономера, предопределяющее его включение в растущую цепь, обеспечивает ориентацию молекулы мономера, способствуя определенной конфигурации следующего звена.

Природа растворителя также оказывает большое влияние на структуру цепи, формирующуюся при ионной полимеризации. Это связано, возможно, с тем, что молекулы растворителя могут

входить в состав каталитического комплекса. Комплексные гетерогенные катализаторы полимеризации, например катализаторы Циглера – Натта, в ряде случаев проявляют особенно высокую стереоспецифичность. В их присутствии удастся получать высокомолекулярные стереорегулярные полиолефины и другие полимеры.

Способы проведения полимеризации

На практике обычно используют четыре способа полимеризации: в блоке (или массе), в растворе, в эмульсии и в суспензии (капельная или бисерная).

Полимеризация в блоке (блочная полимеризация) – это полимеризация мономера в конденсированной фазе в отсутствие растворителя. При блочной полимеризации можно использовать как инициаторы радикальной, так и катализаторы ионной полимеризации, которые растворяются в мономере.

Недостатки связаны с необходимостью быстрого отвода тепла, которое выделяется при реакции.

Полимеризацию в растворе проводят или в жидкости, которая смешивается с мономером и полимером, который образуется (лаковый способ), или в среде, растворяющей только мономеры. В последнем случае полимер, который получается, выпадает из раствора и может быть выделен фильтрованием.

При полимеризации в растворе применяют радикальные инициаторы и катализаторы ионной полимеризации, которые растворяются в реакционной среде.

Преимущество этих способов – легкость отвода тепла, выделяющегося при полимеризации.

Недостатки их обусловлены трудностью отделения от растворителя и необходимостью гранулирования полимера.

Полимеризация в эмульсии (эмульсионная полимеризация) – наиболее распространенный способ получения полимеров. В качестве дисперсионной среды обычно используют воду. Мономер, который не растворяется в воде или мало растворяется в ней, вводят в количестве 30–60 об. %. Для стабилизации эмульсии применяют мыла (натриевые соли ароматических и высокомолекулярных жирных кислот и др.).

При достаточно высокой концентрации мыла в водных растворах образуются мицеллы, которые удерживают в среднем



по 100 молекул эмульгатора. Мономер частично растворяется в мицеллах, а частично остается в системе в виде довольно больших капель (диаметром приблизительно 10^{-4} см).

Количество мицелл в системе примерно в 10^8 раз больше, чем количество капель.

Полимеризацию инициируют обычно низкотемпературными окислительно-восстановительными инициаторами.

Полимеризация начинается в мицеллах, которые быстро превращаются в окруженные слоем эмульгатора частички полимера коллоидных размеров.

В дальнейшем полимеризация проходит на поверхности этих частичек, а если полимер растворяется в мономере, то и внутри них. Инициирование осуществляется с поверхности. Количество мономера в полимерных частичках непрерывно пополняется в результате диффузии из капель. Полимеризация в каплях при использовании инициаторов, которые не растворяются в мономере, практически не происходит, потому что в них отсутствует инициатор, а вероятность столкновения радикала, который образуется, с каплей значительно меньше, чем с мицеллой.

Вместе с инициатором в систему вводят регуляторы – буферные вещества (бикарбонаты, фосфаты, ацетаты щелочных металлов) – для поддержания постоянного рН среды. При эмульсионной полимеризации полимер образуется в виде латекса с размерами частичек приблизительно 10^{-5} см.

К преимуществам этого способа нужно отнести легкость теплоотвода, а также возможность достижения высоких скоростей полимеризации при низких температурах и получение продуктов с высокой молекулярной массой. Недостатки связаны с необходимостью отмывания полимера от эмульгатора.

Полимеризацию в суспензии проводят путем диспергирования мономера в виде капель размером примерно 10^{-4} – 10^{-1} см в нерастворимой или плохорастворимой среде (обычно в воде).

Капли стабилизируют водорастворимыми полимерами (поливиниловый спирт, желатин). В отличие от эмульсионной полимеризации при суспензионной полимеризации используют радикальные инициаторы, которые растворяются в мономере. Поэтому полимеризацию в каждой капле можно рассматривать как блочную полимеризацию. Полимер образуется в виде мелких гранул, которые могут быть переработаны в изделия. Недостаток суспензионной полимеризации – необходимость отмывания полимера от стабилизатора.

Лабораторная работа № 1

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА В МАССЕ

Цель работы – дать оценку влияния продолжительности полимеризации на степень превращения мономера в полимер через определение остаточного мономера.

Исходные вещества: перегнаный стирол, пероксид бензоила, раствор иодида брома (BrI), 1%-ный раствор крахмала, 0,1 н. раствор тиосульфата натрия, 10%-ный раствор иодистого калия, ледяная уксусная кислота, хлороформ, дистиллированная вода.

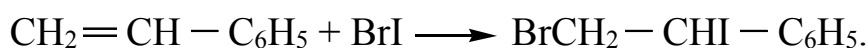
Оборудование и посуда: ампулы, медицинский шприц, термостат, спиртовка, штатив для пробирок, мерная колба объемом 1 л, конические колбы с притертой пробкой.

Порядок выполнения работы

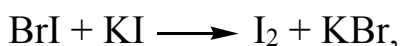
В 6 мл стирола растворяют 0,1 г пероксида бензоила и заливают раствор в три ампулы по 2 мл в каждую с помощью шприца. Ампулы запаивают и ставят в термостат при температуре 80°C. По истечении 1,5; 3 и 4 ч вынимают по одной ампуле и вскрывают. Извлекают полимер и определяют в нем содержание свободного мономера (стирола).

Определение стирола в полистироле. Метод основан на реакции присоединения галогенов по месту двойной связи при взаимодействии раствора стирола с BrI.

Присоединение галоида к стиролу протекает по реакции



Количество непрореагировавшего (избытка) галоида основано на взаимодействии иода с серноватисто-кислым натрием (тиосульфатом натрия) по реакциям



По разности между количеством взятого для анализа галоида и количеством непрореагировавшего галоида (эквивалентное количеству тиосульфата натрия) вычисляют количество галоида, присоединенного к стиролу по реакциям присоединения.

Раствор BrI готовят следующим образом. 6,5 г измельченного иода помещают в мерную колбу вместимостью 1 л,



прибавляют сначала небольшое количество ледяной уксусной кислоты и 8 г брома, а затем доливают ледяную уксусную кислоту до метки. Содержимое колбы взбалтывают до полного растворения иода.

Приготавливают 10%-ный водный раствор иодистого калия, 0,1 н. раствор тиосульфата натрия и 1%-ный раствор крахмала.

В коническую колбу с притертой пробкой помещают точную навеску полимера 0,5 г, растворяют в 10 мл хлороформа и добавляют точно 30 мл приготовленного раствора BrI.

Во вторую такую же колбу (без навески) наливают 10 мл хлороформа и 30 мл приготовленного раствора BrI. Эта колба (контрольная) служит для определения титра раствора. Колбы хорошо встряхивают и оставляют стоять 15 мин при комнатной температуре.

По истечении указанного времени в колбы добавляют по 20 мл 10%-ного раствора иодистого калия, по 100 мл дистиллированной воды и после тщательного перемешивания оттитровывают 0,1 н. раствором тиосульфата натрия, прибавив в качестве индикатора несколько капель раствора крахмала. Титрование осуществляют до появления соломенно-желтой окраски. Параллельно проводят титрование в контрольном опыте.

Содержание стирола x , %, вычисляют по формуле

$$x = \frac{(V_0 - V) \cdot k \cdot 0,0052 \cdot 100}{g},$$

где V_0 – объем 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование контрольной пробы, см^3 ; V – объем 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование пробы с навеской, см^3 ; k – поправка к титру 0,1 н. раствора тиосульфата натрия; 0,0052 – масса стирола, соответствующая 1 см^3 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, г; g – навеска полимера, г.

Задание

1. Построить график, характеризующий зависимость глубины превращения мономера от продолжительности полимеризации.
2. Описать уравнениями химических реакций механизм получения полистирола полимеризацией в массе.
3. Оценить молекулярную массу синтезированного полимера вискозиметрическим способом.
4. Определить качественную и количественную растворимость полистирола.

Лабораторная работа № 2
**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА В МАССЕ
ПРИ РАЗНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ ИНИЦИАТОРА**

Цель работы – вычислить скорость радикальной полимеризации стирола при разных концентрациях инициатора и оценить порядок реакции по инициированию.

Исходные вещества: стирол, азодиизобутиронитрил, азот или аргон.

Оборудование и посуда: рефрактометр, термостат на 20 и 70°C, пробирки с пришлифованными пробками емкостью 20–25 см³, бюксы, стаканы вместимостью 100 см³, пипетки на 10 см³, шприц с длинной иглой, шпатель, часовое стекло.

Порядок выполнения работы

Работа состоит из трех частей:

- 1) проведение радикальной полимеризации стирола при разных концентрациях инициатора;
- 2) определение выхода полимера в пробах реакционной смеси рефрактометрическим методом;
- 3) построение кинетических кривых полимеризации, вычисление скорости процесса и оценка порядка реакции по инициатору.

В три пробирки с пришлифованными пробками помещают по 15 г стирола и добавляют соответственно 0,2; 0,5 и 1% (от массы мономера) инициатора. Навески инициатора взвешивают на часовом стекле с точностью до четвертого знака после запятой. Приготовленные растворы продувают инертным газом на протяжении 10 мин и термостатируют при 70°C. Через 10 мин после начала термостатирования из каждой пробирки при помощи шприца с длинной иглой отбирают пробы реакционной смеси (по 0,5 см³) для определения выхода полимера рефрактометрическим методом. Следующие пять проб отбирают из пробирок через каждые 10 мин. Рефрактометрический метод определения выхода полимера основан на замере показателя преломления реакционной смеси n_D^{20} , который различен для мономера и полимера. Перед началом замеров показателя преломления рефрактометр термостатируют при 20°C в течение 10–15 мин.

Измеряя показатель преломления в пробах реакционной смеси, определяют при помощи табл. 1 выход полимера (x , %). Полученные значения заносят в табл. 2.



Таблица 1

Зависимость n_D^{20} от выхода полимера

Выход полимера x , %	n_D^{20}	Выход полимера x , %	n_D^{20}	Выход полимера x , %	n_D^{20}
1	1,5420	11	1,5475	21	1,5518
2	1,5429	12	1,5482	22	1,5520
3	1,5435	13	1,5488	23	1,5523
4	1,5441	14	1,5492	24	1,5595
5	1,5446	15	1,5495	25	1,5528
6	1,5451	16	1,5500	26	1,5531
7	1,5455	17	1,5504	27	1,5534
8	1,5461	18	1,5508	28	1,5537
9	1,5465	19	1,5511	29	1,5540
10	1,5468	20	1,5515	30	1,5543

Таблица 2

Форма записи результатов

Загрузка, г		Концентрация инициатора, мас. %	Время полимеризации, мин	n_D^{20}	Выход полимера x	
мономер	инициатор				г	%

На основе полученных данных (табл. 2) строят кинетические кривые зависимости выхода полимера от продолжительности полимеризации при трех концентрациях инициатора. По тангенсу угла наклона касательной, которая проведена к начальному участку кинетической кривой, находят изменения выхода полимера за единицу времени и вычисляют скорость полимеризации v , моль/(л · с), по формуле

$$v = \frac{x \cdot \rho_m \cdot 1000}{\tau \cdot M_m \cdot 60 \cdot 100},$$

где x – выход полимера, %; ρ_m – плотность мономера при начальной температуре полимеризации, г/см³; τ – период реакции, который соответствует выходу полимера x , мин; M_m – молекулярная масса мономера.

Концентрацию инициатора $[I]$, моль/л, рассчитывают по следующей формуле:

$$[I] = \frac{G_1 \cdot 1000}{V \cdot M_1},$$

где G_1 – навеска инициатора, г; V – объем стирола в реакционной среде, см³; M_1 – молекулярная масса инициатора.

Различные значения скорости полимеризации при разных концентрациях инициатора вносят в табл. 3.

Таблица 3

Результаты испытаний

Номер опыта	[I], моль/л	lg[I]	v, моль/(л · с)	lgv

По полученным данным строят график в координатах $\lg v - \lg [I]$ и по тангенсу угла наклона полученной прямой к оси абсцисс определяют порядок реакции полимеризации по инициатору.

Задание

1. Написать схемы реакций всех элементарных стадий процесса полимеризации стирола в присутствии инициатора.
2. На основании найденного порядка реакции по инициатору сделать вывод о механизме обрыва цепи.

Лабораторная работа № 3 ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В МАССЕ ПРИ РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Цель работы – определить влияние температуры на скорость полимеризации и оценить суммарную энергию активации процесса.

Исходные вещества: метилметакрилат, пероксид бензоила, петролейный эфир или гексан (гептан), толуол, инертный газ.

Оборудование и посуда: вакуум-сушильный шкаф, термостат, аналитические весы, часовое стекло, пробирки с шлифованными крышками, стаканы вместимостью 100 мл, воронка Бюхнера.

Порядок выполнения работы

Работа состоит из трех частей:

- 1) проведение радикальной полимеризации метилметакрилата при разных температурах;
- 2) определение выхода полимера гравиметрическим методом;
- 3) оценка суммарной энергии активации полимеризации.

Гравиметрический метод определения выхода полимера основан на выделении полимера из реакционной среды путем осаждения его в петролейный эфир или гексан (гептан), которые растворяют мономер и не растворяют полимер. Полимер выделяется в виде осадка, который промывают осадителем, а затем высушивают в вакуум-сушильном шкафу при 50–60°C до постоянной массы, которая измеряется на аналитических весах. По степени превращения мономера к данному моменту времени определяют скорость реакции. По значениям полученных скоростей полимеризации при разных температурах находят константу скоростей и по температурной зависимости констант скоростей полимеризации в аррениусовских координатах оценивают суммарную энергию активации полимеризации.

Для приготовления 0,3%-ного раствора инициатора в мономере в стакан помещают 30 г метилметакрилата и 0,09 г пероксида бензоила.

Навеску инициатора взвешивают на часовом стекле с точностью до четвертого знака после запятой. Приготовленный раствор разливают в восемь пробирок с пришлифованными крышками (по 3 см³), добавляют в каждую по 3 см³ толуола и реакционную смесь продувают инертным газом на протяжении 5 мин. В четыре термостата с температурами 60, 70, 80 и 90°C помещают по две пробирки с реакционной смесью.

Контроль за ходом процесса ведут визуально по изменению вязкости реакционной смеси. Работу проводят в защитной маске.

До достижения реакционной смеси сиропоподобного состояния (10–15% конверсии) пробирки вынимают из термостатов, регистрируя время окончания полимеризации, и охлаждают проточной водой до постоянной температуры. Реакционную массу из каждой пробирки выливают в стакан с петролейным эфиром (40–50 см³) для выделения полимера. Выделенный полимер промывают 20 см³ осадителя на воронке Бюхнера, количественно переносят на заранее взвешенное часовое стекло и высушивают в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы. Результаты записывают в табл. 4.

Таблица 4

Выход полимера в зависимости от условий синтеза

Загрузка мономера, г	Температура полимеризации, °C	Продолжительность полимеризации, мин	Выход полимера x	
			г	%



На основании табл. 4 определяют скорость полимеризации v , моль/(л · с), при различных температурах по значениям выхода полимера:

$$v = \frac{x \cdot \rho_m \cdot 1000}{\tau \cdot M_m \cdot 60 \cdot 100},$$

где x – выход полимера за период τ , %; ρ_m – плотность мономера, г/см³; τ – продолжительность полимеризации, мин; M_m – масса 1 моль мономера.

В соответствии с основным постулатом химической кинетики при каждой температуре полимеризации находят значения константы скорости реакции по формуле

$$k = \frac{v}{[I]^{0,5} \cdot [M]}.$$

Концентрации инициатора $[I]$, моль/л, и мономера $[M]$, моль/л, рассчитывают по следующим формулам:

$$[I] = \frac{G_1 \cdot 1000}{V \cdot M_1},$$

$$[M] = \frac{G_m \cdot 1000}{V \cdot M_m},$$

где G_1 – навеска инициатора, г; V – общий объем реакционной массы, см³; M_1 – молекулярная масса инициатора; G_m – навеска мономера, г; M_m – масса 1 моль мономера.

Зависимость скорости реакции от температуры описывают уравнением Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{-E/R \cdot T}.$$

Приведя данное выражение к линейному виду путем логарифмирования, получают:

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{R \cdot T}.$$

Решив это уравнение графически для четырех температур и построив график в координатах $\ln k - 1 / T \cdot 10^3$ (К⁻¹), определяют тангенс угла наклона полученной прямой, который численно равен E / R , таким образом, $E = \text{tg}R$, где $R = 8,3$ Дж/(моль · К).



Задание

1. Установить влияние температуры на скорость полимеризации.
2. Определить суммарную энергию активации реакции полимеризации.
3. Написать схемы реакций всех элементарных стадий процесса полимеризации метилметакрилата.

Лабораторная работа № 4 ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В МАССЕ

Цель работы – осуществить радикальную полимеризацию метилметакрилата в массе и получить органическое стекло.

Исходные вещества: метилметакрилат, пероксид бензоила, дибутилфталат, этиловый спирт.

Оборудование и посуда: трехгорлая колба, снабженная мешалкой и гидрозатвором, обратным холодильником и термометром, водяная баня, стеклянные формы, термошкаф, шприц, малярная лента.

Порядок выполнения работы

В трехгорлую колбу загружают 70 г метилметакрилата, в котором предварительно растворено 0,15 г пероксида бензоила и 7 г дибутилфталата. 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, с помощью шприца 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 образцы органического стекла.

Изготовление форм. Изготавливают две стеклянные формы размером 10×7 см с величиной просвета 1–3 мм.

На хорошо очищенную, промытую спиртом сухую стеклянную пластину укладывают по углам четыре кусочка поливинилхлоридного пластика размером 10×15 мм соответствующей толщины. На эту пластинку сверху кладут вторую чистую сухую стеклянную пластинку такого же размера так, чтобы края обеих пластин совпали. Торцевые части пластинок оклеивают полосками малярной ленты.

Продлав в форме небольшое отверстие, с помощью шприца заливают в нее приготовленный для окончательной полимеризации сиропообразный форполимер так, чтобы он не доходил до верхнего края формы на 1,0–1,5 см.

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

Поскольку блочный полиметилметакрилат хорошо склеивается, из него можно изготовить различные изделия (цилиндры, трубы, коробки и т. д.) методом склеивания. Склеенные изделия имеют такую же прочность и прозрачность, как и монолитный материал.

Для склеивания применяют полиметилметакрилатный клей, представляющий собой 5%-ный раствор полиметилметакрилата в растворителе (ледяной уксусной кислоте, дихлорэтаноле, муравьиной кислоте и т. д.). Для склейки может использоваться также один из растворителей – дихлорэтан или ледяная уксусная кислота. Растворитель вызывает набухание полимера и склеивание происходит в результате диффузии макромолекул, расположенных на склеиваемых поверхностях.

Задание

1. Написать схемы реакций всех элементарных стадий процесса полимеризации метилметакрилата в присутствии пероксида бензоила.
2. Получить образцы органического стекла.

Лабораторная работа № 5 ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА В МАССЕ В ПРИСУТСТВИИ АГЕНТА ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ

Цель работы – провести полимеризацию стирола при разных концентрациях дигидроксидифенилдисульфида, определить молекулярную массу полистирола вискозиметрическим способом и рассчитать константу передачи цепи на дигидроксидифенилдисульфид.

Исходные вещества: стирол, дигидроксидифенилдисульфид, этиловый спирт, бензол, азот.

Оборудование и посуда: ампулы на 10 см² или пробирки с пришлифованными крышками, термостат, стеклянная емкость объемом 100 см³, вискозиметр с диаметром капилляра 0,65 мм, бюксы, шпатель, часовое стекло, рефрактометр.

Порядок выполнения работы

Работа состоит из четырех частей:

- 1) проведение термической полимеризации стирола при разных концентрациях дигидроксидифенилдисульфида;
- 2) определение выхода полимера в пробах реакционной смеси рефрактометрическим способом;
- 3) проведение вискозиметрических измерений и расчет молекулярных масс полимеров;
- 4) определение константы передачи цепи на дигидроксидифенилдисульфид.

В четыре пробирки с пришлифованными крышками (или ампулы) помещают по 10 г стирола и добавляют соответственно 0,2; 0,15; 0,1 и 0,05 г дигидроксидифенилдисульфида. После растворения навесок из пробирок отбирают пробы по 0,8 см³ для определения показателя преломления. Растворы продувают инертным газом на протяжении 3–5 мин и помещают в термостат при $(100 \pm 5)^\circ\text{C}$. Термоста- тирование продолжают в течение 2 мин до достижения сиропоподобного состояния растворов. Затем пробирки быстро охлаждают, из каждой отбирают пробы в бюксы и определяют показатель преломления. Содержание полимера (в растворе) вычисляют по формуле

$$x = 1,73 \cdot 10^3 \cdot n_D,$$

где n_D – разница между показателями преломления раствора до и после полимеризации.

Вещество, которое находится в ампуле, добавляют в пятикратный избыток этилового спирта. Полученные полимеры сушат до постоянной массы и измеряют для каждого при 20°C удельную вязкость их бензольных растворов при разных концентрациях полимера (0,5; 0,25; 0,1875; 0,125 г/100 мл). По полученным данным определяют характеристическую вязкость и рассчитывают среднечисловую молекулярную массу. Результаты заносят в табл. 5.

На основании полученных данных строят зависимость $1/n = f([S]/[M])$, где n – степень полимеризации; $[S]$, $[M]$ – концентрация соответственно дигидроксидифенилдисульфида и мономера.

**Зависимость молекулярной массы полимера от концентраций
исходных реагентов**

[S], моль/л	[M], моль/л	[S] / [M]	$[\eta]$, см ³ /г	M_n	n	1 / n

По тангенсу угла наклона полученной прямой определяют значения константы передачи цепи через дигидроксидифенилдисульфид.

Задание

1. Написать схемы реакций всех элементарных стадий процесса полимеризации стирола в присутствии дигидроксидифенилдисульфида.
2. Сравнить значения молекулярных масс полимера, полученных при разных концентрациях дигидроксидифенилдисульфида, и объяснить их.

Лабораторная работа № 6 ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА В МАССЕ

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

Исходные вещества: винилацетат, пероксид бензоила, соляная кислота, фенолфталеин, гидроксид натрия.

Оборудование и посуда: круглодонная колба, снабженная обратным холодильником, водяная баня, бюретка, аналитические весы.

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, которые следует определять через каждые 15 мин после начала реакции полимеризации. Показатель преломления готового полимера должен быть около 1,4665.

Метод определения содержания ацетатных групп в полимере основан на щелочном омылении ацетатных групп с последующим титрованием избытка щелочи соляной кислотой.

В круглодонную колбу помещают 0,3–2,0 г (в зависимости от содержания ацетатных групп) поливинилацетата, взвешенного с точностью до 0,0002 г, и приливают из бюретки 50 см³ 0,5 н. раствора гидроксида натрия. К колбе присоединяют холодильник, закрытый сверху пробкой с хлоркальциевой трубкой, и нагревают на кипящей водяной или песчаной бане в течение 2 ч. После охлаждения содержимое колбы титруют в присутствии фенолфталеина 0,5 н. раствором соляной кислоты до исчезновения розовой окраски. Параллельно проводят контрольный опыт. Содержание ацетатных групп x , %, определяют так:

$$x = \frac{(V_0 - V) \cdot k \cdot 0,0295 \cdot 100}{g},$$

где V_0 – количество 0,5 н. раствора HCl, израсходованного на титрование контрольной пробы, см³; V – количество 0,5 н. раствора HCl, пошедшего на титрование анализируемой пробы, см³; k – поправка к титру 0,5 н. раствора HCl; 0,0295 – количество ацетатных групп, соответствующее 1 см³ 0,5 н. раствора HCl, г; g – навеска пленкообразующего вещества, г.

Задание

1. Описать механизм полимеризации винилацетата в присутствии пероксидного инициатора.
2. Определить содержание ацетатных групп в полимере.
3. Определить показатель преломления полученного полимера.

Лабораторная работа № 7 ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА ОМЫЛЕНИЕМ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА

Цель работы – изучить технологию получения поливинилового спирта щелочным омылением поливинилацетата.

Исходные вещества: поливинилацетат, гидроксид калия (натрия), этиловый (метилловый) спирт, дистиллированная вода, фенолфталеин.

Оборудование и посуда: капельная воронка, круглодонная колба, снабженная мешалкой, обратным холодильником, водяная баня, электрическая плитка, термометр, коническая колба объемом 200–250 мл.

Порядок выполнения работы

22,5 г гидроксида калия или соответствующее количество NaOH растворяют в 190 г спирта. Поливинилацетат (30 г) растворяют в 90 г этилового спирта и раствор вливают в капельную воронку.

Спиртовой раствор щелочи помещают в круглодонную колбу, снабженную мешалкой, и при перемешивании из капельной воронки добавляют по каплям спиртовой раствор поливинилацетата. Реакция омыления при комнатной температуре идет 1,5–2,0 ч.

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

Определение растворимости полимера в воде проводят следующим образом. 0,5 г поливинилового спирта помещают в колбу, заливают 8-кратным количеством дистиллированной воды и нагревают при температуре не выше 50°C при перемешивании. Раствор не должен содержать взвеси нерастворимого остатка и набухших частиц.

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

Определение содержания ацетатных групп осуществляют в конической колбе объемом 200–250 мл. Для этого туда помещают точную навеску полимера 2,0–2,5 г, растворяют ее в небольшом количестве дистиллированной воды и определяют кислотное число, титруя 0,5 н. раствором NaOH в присутствии фенолфталеина.

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

Процентное содержание ацетатных групп x , %, находят так:

$$x = \frac{(V_0 - V) \cdot k \cdot 0,0295 \cdot 100}{g},$$

где V_0 – объем 0,5 н. раствора HCl, пошедшего на титрование контрольной пробы, см³; V – объем 0,5 н. раствора HCl, израсходованного на титрование пробы с навеской, см³; k – поправка к титру 0,5 н. раствора HCl; 0,0295 – коэффициент пересчета на группу CH₃COO⁻, соответствующий 1 см³ 0,5 н. раствора NaOH, г; g – навеска полимера, г.



Задание

1. Написать реакцию омыления поливинилацетата.
2. Определить растворимость полимера в воде.
3. Сделать качественный анализ полимера.
4. Определить содержание ацетатных групп в полимере.

Лабораторная работа № 8 ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИВИНИЛФОРМАЛЯ АЦЕТАЛИРОВАНИЕМ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Цель работы – получить поливинилформаль ацеталированием поливинилового спирта формальдегидом в спиртовом растворе и определить его состав.

Исходные вещества: поливиниловый спирт, этанол, серная кислота (плотность 1,84 г/см³), формальдегид, 37%-ный раствор формалина, дистиллированная вода, солянокислый гидроксиламин, бромфеноловый синий, поливинилацеталь, гидроксид натрия.

Оборудование и посуда: трехгорлая колба вместимостью 250 мл, механическая мешалка, обратный холодильник, термометр, водяная баня, воронка Бюхнера, круглодонная колба, чашка Петри, термошкаф, аналитические весы.

Порядок выполнения работы

В колбу помещают 45 г этанола, 37%-ный раствор формалина в количестве, соответствующем 4,1 г формальдегида, 0,15 г серной кислоты, и при перемешивании добавляют 10 г поливинилового спирта. Суспензию перемешивают в течение нескольких минут, после чего постепенно нагревают на водяной бане до 70–75°C и при этой температуре проводят ацеталирование до образования прозрачного раствора. После охлаждения полученный поливинилформаль с содержанием ацетальных групп 68–72 мас. % осаждают при перемешивании в большом объеме дистиллированной воды и тщательно промывают до нейтральной реакции промывных вод, отфильтровывают и высушивают при 40°C. Определяют выход поливинилформаля по отношению к взятому поливиниловому спирту.

Метод определения содержания ацетальных групп основан на взаимодействии солянокислого гидроксиламина (NH₂OH · HCl) и ацеталей с последующим титрованием выделяющейся соляной

кислоты щелочью. По количеству расходуемой щелочи рассчитывают содержание ацетальных групп или винилацетальных звеньев.

Навеску (1,5–2,0 г) поливинилацетата, взвешенного с точностью до 0,0002 г, помещают в круглодонную колбу, приливают 50 см³ этанола и нагревают на водяной бане с обратным холодильником до растворения или сильного набухания полимера. Если исследуемое пленкообразующее вещество не растворяется в спирте, то в качестве растворителя применяют водно-спиртовую смесь. Оптимальное соотношение спирта и воды подбирают опытным путем. Затем добавляют 25 см³ 1 н. раствора (спиртового или водного) солянокислого гидроксиламина и смесь нагревают с обратным холодильником при легком кипении 1,0–1,5 ч. Для растворения осадка поливинилового спирта в колбу через верх холодильника наливают около 100 мл воды. Содержимое колбы перемешивают и снова нагревают до растворения поливинилового спирта (10–15 мин). Раствор охлаждают и титруют 0,5 н. раствором гидроксида натрия в присутствии 4–5 капель бромфенолового синего до перехода желтой окраски в серую. Параллельно проводят контрольный опыт.

Содержание ацетальных групп (–O–CHR–O–) x , %, определяют по следующей формуле:

$$x = \frac{(a - b) \cdot k \cdot A \cdot 100}{g},$$

где a – количество 0,5 н. раствора гидроксида натрия, израсходованного на титрование анализируемой пробы, см³; b – объем 0,5 н. раствора гидроксида натрия, пошедшего на титрование контрольной пробы, см³; k – поправка к титру 0,5 н. раствора NaOH; A – количество ацетальных групп, соответствующее 1 см³ 0,5 н. раствора NaOH, г ($A = 0,5 \cdot M / 1000 \cdot g$, здесь M – молекулярная масса ацетальной группы); g – навеска полимера, г.

Задание

1. Написать реакцию получения поливинилформалия.
2. Вычислить кислотное число поливинилформалия.
3. Определить содержание ацетальных групп в синтезированном сополимере.
4. Оценить растворимость полученного полимера в воде, ацетоне, этаноле и четыреххлористом углероде.



Лабораторная работа № 9
**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА В РАСТВОРЕ
ПРИ РАЗЛИЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ МОНОМЕРА**

Цель работы – провести радикальную полимеризацию стирола при различной исходной концентрации мономера и оценить ее влияние на молекулярную массу полимера.

Исходные вещества: стирол, пероксид бензоила, толуол, бензол.

Оборудование и посуда: стакан объемом 100 мл, круглодонные колбы вместимостью 100 мл, обратный холодильник, водяная баня, фарфоровые чашки, термостат, вытяжной шкаф, капиллярный вискозиметр, аналитические весы.

Порядок выполнения работы

В стакан помещают 30 г стирола и 0,25 г пероксида бензоила. Полученный раствор делят на две равные части и загружают в две круглодонные колбы. Затем добавляют толуол (в первую колбу 110 мл, во вторую – 40 мл). Соединяют колбы с обратным холодильником и нагревают их на водяной бане при 80°C в течение 5 ч. По окончании реакции отгоняют большую часть растворителя, остаток количественно переносят во взвешенные фарфоровые чашки, помещают их в предварительно нагретый до 80°C термостат, находящийся в вытяжном шкафу, и высушивают пробы до постоянной массы. Затем проводят определение молекулярных масс синтезированных полимеров.

Определение молекулярной массы полистирола осуществляют вискозиметрическим методом в растворе бензола при 20°C с различными концентрациями полимера (0,5; 0,25; 0,1875 и 0,125 г/100 мл). Результаты измерений записывают в табл. 6.

Таблица 6

**Зависимость выхода и молекулярной массы полимера
от концентрации мономера в растворе**

Концентрация мономера	$[\eta]$, см ³ /г	M	Выход полимера, %

Задание

1. Написать уравнения реакций всех элементарных стадий процесса полимеризации стирола, инициируемого пероксидом бензоила.

2. Определить молекулярную массу синтезированного полимера вискозиметрическим способом.

3. Объяснить влияние концентрации мономера на выход полимера и его молекулярную массу.

Лабораторная работа № 10 ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Цель работы – провести радикальную полимеризацию метилметакрилата в разных растворителях и оценить их воздействие на молекулярную массу полимера.

Исходные вещества: метилметакрилат, азо-бис-(изобутиронитрил), тетрахлорид углерода, бензол, ацетон, петролейный эфир, хлороформ (или толуол).

Оборудование и посуда: круглодонная колба вместимостью 100 см³, обратные холодильники, стаканы объемом 100 и 250 см³, фарфоровые чашки, вискозиметр с диаметром капилляра 0,56 мм, секундомер, шпатель, часовое стекло, термостат, вакуум-сушильный шкаф, аналитические весы.

Порядок выполнения работы

Работа состоит из трех частей:

- 1) проведение радикальной полимеризации метилметакрилата в разных растворителях;
- 2) определение выхода полимера;
- 3) нахождение характеристической величины вязкости растворов полимеров и расчет молекулярных масс полимеров.

В стакан помещают 30 г метилметакрилата и 0,3 г инициатора. Полученный раствор делят на три равные части и переносят в три круглодонные колбы. Затем в каждую колбу наливают по 40 г одного из растворителей (тетрахлорид углерода, бензол, ацетон), соединяют колбы с обратными холодильниками и помещают в термостат при температуре 70°C. Реакцию проводят в течение 3 ч. После окончания реакции колбы охлаждают и растворы полимеров выливают в 5–7-кратный избыток петролейного эфира в стакане емкостью 250 см³. Осадок полимера выделяют фильтрованием. Полученные полимеры помещают в фарфоровые чашки



и сушат в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы. Вискозиметрические измерения проводят в растворе хлороформа (или толуола) при 20°C при разных концентрациях полимера (0,5; 0,25; 0,1875; 0,125; 0,1 г/100 мл). По значению характеристической вязкости $[\eta]$, см³/г, определяют молекулярную массу полимера.

Задание

1. Написать схемы всех элементарных стадий процесса полимеризации метилметакрилата, которые инициированы азо-бис-(изобутиронитрилом).
2. Определить молекулярную массу синтезированного полимера вискозиметрическим способом.
3. Объяснить влияние природы растворителя на выход полимера и его молекулярную массу.

Лабораторная работа № 11

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА В РАСТВОРЕ

Цель работы – синтезировать полиакрилонитрил радикальной полимеризацией в растворе.

Исходные вещества: акрилонитрил, диметилформамид, персульфат аммония, дистиллированная вода, этанол, ацетон, соляная кислота, тимолфталейн, сульфит натрия, азот.

Оборудование и посуда: термостат, круглодонная колба объемом 250 мл, конические колбы, стакан вместимостью 2 л, пипетки, сушильный шкаф, аналитические весы.

Порядок выполнения работы

Навеску 0,025 г ($1,1 \cdot 10^{-4}$ моль) персульфата аммония вносят в колбу емкостью 250 мл, заливают 90 мл диметилформамида (предварительно перегнанного в вакууме) и встряхиванием растворяют персульфат. К полученному раствору добавляют 125 мл (0,19 моль) акрилонитрила, предварительно очищенного от ингибитора перегонкой в токе инертного газа (азота). После этого колбу закрывают и нагревают в термостате до 50°C в течение 48 ч. Полученную бледно-желтую вязкую жидкость добавляют по каплям при постоянном перемешивании к 2 л дистиллированной воды, в результате чего полимер выпадает в осадок в виде мелких хлопьев. Полимер

фильтруют, промывают этанолом (ацетоном) и высушивают в сушильном шкафу при 50°C.

Определение акрилонитрила в полимере (дисперсии). В основу метода положена реакция акрилонитрила с сульфитом натрия с последующим титрованием выделяющейся щелочи раствором соляной кислоты потенциометрическим методом или обычным титрованием в присутствии тимолфталейна.

В две конические колбы вносят пипеткой 25 мл 0,25 н. раствора Na_2SO_3 и 5–10 г полимера (дисперсии), взвешенного с точностью до 0,01 г. Смесь выдерживают 30 мин при комнатной температуре, периодически перемешивая. Титрование проб производят 0,1 н. раствором HCl в присутствии 2–3 капель тимолфталейна до исчезновения синей окраски. В аналогичных условиях титруют контрольную пробу. Содержание акрилонитрила x , %, рассчитывают по формуле

$$x = \frac{V \cdot k \cdot 0,005306 \cdot 100}{g},$$

где V – объем 0,1 н. раствора HCl , пошедшего на титрование пробы с веществом, см^3 ; k – поправка к титру 0,1 н. раствора HCl ; 0,005306 – масса акрилонитрила, соответствующая 1 см^3 точно 0,1 н. раствора HCl , г; g – навеска пробы, г.

Это же определение можно осуществлять колориметрическим или полярографическим методом. Последний дает возможность отдельно определить концентрацию нескольких мономеров, в то время как потенциометрический метод не позволяет отделить акрилонитрил от других производных акриловой и метакриловой кислот.

Задание

1. Определить выход полиакрилонитрила.
2. Установить содержание остаточного акрилонитрила в полимере.
3. Написать механизм реакции полимеризации акрилонитрила.
4. Проверить растворимость полимера в различных растворителях.
5. Сформировать пленки методом полива из концентрированного раствора полиакрилонитрила в диметилформамиде (2 г полиакрилонитрила на 8 г диметилформамида).

Лабораторная работа № 12

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В СУСПЕНЗИИ

Цель работы – провести суспензионную полимеризацию метилметакрилата в присутствии пероксида бензоила и определить в полимере количество остаточного мономера.

Исходные вещества: метилметакрилат, пероксид бензоила, поливиниловый спирт, тетрахлорид углерода (хлороформ), дистиллированная вода, $KBrO_3$, KBr , 10%-ный раствор KI , соляная кислота (плотность $1,19 \text{ кг/см}^3$), раствор $Na_2S_2O_3$, раствор крахмала.

Оборудование и посуда: пробирка с боковым отводом вместимостью 250 см^3 , мешалка с гидрозатвором, обратный холодильник, стакан объемом 100 см^3 , водяная баня на 1000 см^3 , электрическая плитка, сушильный шкаф, воронка Бюхнера с колбой Бунзена, конические колбы с шлифованными крышками вместимостью 500 см^3 , шпатель, часовое стекло, аналитические весы.

Порядок выполнения работы

Работа состоит из двух частей:

- 1) проведение суспензионной полимеризации метилметакрилата;
- 2) определение иодометрическим методом содержания остаточного мономера в полимере.

В пробирку диаметром 45 мм и высотой 190 мм, имеющую боковой отвод, снабженную мешалкой с гидрозатвором и обратным холодильником, загружают 0,4 г поливинилового спирта и 60 см^3 дистиллированной воды. Пробирку помещают в водяную баню с температурой 70°C и перемешивают смесь до полного растворения поливинилового спирта. В стакан емкостью 100 см^3 вводят 10 г метилметакрилата и навеску инициатора (0,15 г). Затем в пробирку с тубусом загружают раствор инициатора в мономере и включают механическую мешалку. Скорость мешалки регулируют с таким расчетом, чтобы метилметакрилат разбивался на отдельные шарики (гранулы), не соединяясь в общую массу. Если начинается слипание образовавшихся гранул в колбе, в нее необходимо быстро залить 25–30 мл заранее приготовленного 5%-ного водного раствора $NaCl$.

После этого температуру водяной бани повышают до $(80 \pm 3)^\circ\text{C}$ и проводят полимеризацию на протяжении 3–4 ч. Контролем окончания реакции может служить опускание шариков полиметилметакрилата на дно пробирки. После окончания полимеризации пробирку с суспензией охлаждают при перемешивании до постоянной температуры, выключают мешалку и разбирают установку. Полимер отделяют от маточного раствора на воронке Бюхнера, несколько раз промывают водой, высушивают при $50\text{--}60^\circ\text{C}$ и взвешивают.

Определение остаточного мономера в полимере. В две конические колбы с пришлифованными крышками помещают навески полимера (1–2 г), взвешенные на аналитических весах, и вносят 20 см^3 тетраоксида углерода (хлороформ). В третьей конической колбе проводят контрольное исследование (без навески полимера). После растворения навесок полимера во все колбы добавляют по 50 см^3 бромид-броматного раствора (1,666 г KBrO_3 и 5,939 г KBr в 1000 см^3 воды) и по 10 см^3 10%-ного раствора KI , колбы взбалтывают и приливают 150 см^3 дистиллированной воды.

Иод, который выделился, оттитровывают 0,1 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до исчезновения цвета (в конце титрования добавляют несколько капель раствора крахмала). Содержание метилметакрилата в полимере x , мас. %, рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(V_0 - V) \cdot k \cdot 0,0079 \cdot 100}{159,9 \cdot g},$$

где V_0 , V – объем 1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, который пошел на титрование контрольной и анализируемой проб соответственно, см^3 ; k – поправка к титру 0,1 н. раствора тиосульфата натрия; 0,0079 – количество брома, которое соответствует 1 см^3 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, г; 159,9 – теоретическое бромное число; g – навеска полимера, г.

Задание

1. Получить полимер и определить его выход в процентах от взятого для полимеризации мономера.
2. Описать уравнениями реакций механизм получения полимера.
3. Определить молекулярную массу синтезированного полимера вискозиметрическим методом.
4. Установить содержание остаточного мономера в полимере.



Лабораторная работа № 13

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА В СУСПЕНЗИИ

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

Исходные вещества: свежеперегнанный стирол, пероксид бензоила, поливиниловый спирт, дистиллированная вода.

Оборудование и посуда: пробирка диаметром 45 мм и высотой 190 мм, имеющая боковой отвод и снабженная герметическим затвором, механической мешалкой и обратным холодильником, химический стакан емкостью 1 л, воронка Бюхнера, колба Бунзена, вакуум-сушильный шкаф, водяная баня, аналитические весы.

Порядок выполнения работы

В пробирке прибора для гранульной полимеризации растворяют в дистиллированной 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 которой находится охлажденный до комнатной температуры водный раствор поливинилового спирта, включают мешалку, пускают воду в холодильник и пробирку нагревают на водяной бане до 80°C. В качестве водяной бани применяют химический стакан, через прозрачные стенки которого удобно наблюдать за образованием гранул в процессе полимеризации. 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 прерыва 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.

Задание

1. Синтезировать полимер по предложенной технологии и определить его выход в процентах по отношению к взятому для полимеризации стиролу.
2. Описать механизм полимеризации стирола в присутствии пероксида бензоина.
3. Определить молекулярную массу синтезированного полимера вискозиметрическим способом.
4. Установить содержание остаточного мономера в полимере.

Лабораторная работа № 14 ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА В ЭМУЛЬСИИ

Цель работы – провести эмульсионную полимеризацию стирола в присутствии персульфата аммония и оценить изменение выхода полимера в зависимости от продолжительности полимеризации.

Исходные вещества: перегнаный нестабилизированный стирол, олеиновая кислота, гидроксид натрия, персульфат аммония, дистиллированная вода, алюмокалиевые квасцы или концентрированный раствор соляной кислоты.

Оборудование и посуда: трехгорлая круглодонная колба объемом 250 см³, мешалка с гидрозатвором, обратный холодильник, термометр, коническая колба с шлифованными крышками вместимостью 500 см³, пипетка на 5 см³, фильтровальная бумага, термостат, колба Бунзена, воронка Бюхнера, термошкаф, мерный цилиндр на 25 см³, бюретка, вакуумный насос, электрическая плитка, водяная баня, аналитические весы.

Порядок выполнения работы

Работа состоит из двух частей:

- 1) проведение эмульсионной полимеризации стирола;
- 2) определение содержания свободного мономера в пробах реакционной смеси.

Собирают установку для полимеризации. Она включает трехгорлую колбу, снабженную мешалкой с гидрозатвором, термометром, обратным холодильником. Сборку устанавливают над электроплиткой с водяной баней таким образом, чтобы заполненная



реакционной массой часть колбы была погружена в воду, но не касалась дна водяной бани. Термометр можно разместить непосредственно в водяной бане, учитывая, что температура воды в бане и реакционной массе отличается на 3–4°C. Скорость вращения мешалки должна регулироваться.

После сборки и проверки работоспособности установки (правильность фиксации колбы и холодильника, центровка и регулируемость вращения мешалки) через боковое горло с помощью воронки вливают 50 мл воды, добавляют 0,5 г гидроксида натрия, включают перемешивание и нагрев. По достижении температуры 50°C в колбу вносят 1 г олеиновой кислоты. Через 3–5 мин перемешивания и образования в колбе пены добавляют 15 г стирола. Персульфат аммония (0,3 г) растворяют в 50 мл воды и приливают к содержимому колбы. В загрузочное горло колбы вводят термометр или закрывают его пробкой и смесь нагревают при постоянном перемешивании 3,0–3,5 ч при 70°C и 2,0–2,5 ч при 80–85°C.

К реакционной массе добавляют раствор алюмокалиевых квасцов или 50 мл концентрированной соляной кислоты для коагуляции латекса. Через 30–40 мин после образования коагулята его отделяют от маточника на воронке Бюхнера, промывают водой до отсутствия реакции на сульфат-ионы, сушат в термошкафу при 60–70°C до постоянной массы. Определяют выход продукта.

Задание

1. Написать схемы реакций всех элементарных стадий процесса полимеризации стирола, которая инициируется персульфатом аммония.
2. Сделать вывод о глубине превращения стирола при полимеризации.

Лабораторная работа № 15 ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТАТА В ЭМУЛЬСИИ

Цель работы – провести эмульсионную полимеризацию винилацетата в присутствии пероксида водорода и сульфата железа (II).

Исходные вещества: винилацетат, пероксид водорода, сульфат железа (II), уксусная кислота, водный аммиак, додецилсульфат натрия, поливиниловый спирт, дистиллированная вода.

Оборудование и посуда: трехгорлая круглодонная колба вместимостью 250 см³, мешалка с гидрозатвором, обратный холодильник, термометр, капельная воронка, химический стакан на 50 мл, мерный цилиндр объемом 100 мл, пипетки на 50 и 1 мл, резиновая груша, воронка, индикаторная бумага, водяная баня, электрическая плитка, электронные весы.

Порядок выполнения работы

Работа состоит из двух частей:

- 1) проведение эмульсионной полимеризации стирола;
- 2) определение содержания свободного мономера в пробах реакционной смеси.

Собирают установку для полимеризации, которая включает трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой с гидрозатвором, обратным холодильником и помещенную в водяную баню над электроплиткой. Заполненная реакционной массой часть колбы должна быть погружена в воду, но не касаться дна водяной бани. Термометр можно устанавливать непосредственно в водяную баню, учитывая, что температура воды в бане и реакционной массе отличается на 3–4°C. Скорость вращения мешалки должна регулироваться.

Поливиниловый спирт (50 г) растворяют в 50 г дистиллированной воды (для ускорения процесса растворения можно использовать горячую воду). Полученный раствор переливают в трехгорлую колбу, добавляют 2 г додецилсульфата натрия и нагревают на водяной бане до 60°C при включенной мешалке.

Параллельно готовят растворы сульфата железа и пероксида водорода. В мерном цилиндре взвешивают 2,5 г сульфата железа (II) и доводят объем дистиллированной водой до 10 мл. 1 г 30%-ного пероксида водорода разбавляют дистиллированной водой до 10 мл.

Взвешивают 50 г винилацетата и переносят его в капельную воронку, откуда в течение 15–20 мин его постепенно дозируют в трехгорлую колбу. Затем в колбу вводят 0,6 мл уксусной кислоты для регулирования pH среды. По достижении температуры реакционной смеси 60°C в нее вносят 1 мл раствора сульфата железа (II) и по каплям добавляют 0,7 мл раствора пероксида водорода. Реакцию проводят при постоянной температуре 60°C. Спустя 1 ч вводят такое же количество иницирующей системы. По окончании полимеризации эмульсию охлаждают и нейтрализуют аммиачной водой до pH 4–5.

Задание

1. Написать схемы реакций и изучить механизм эмульсионной полимеризации винилацетата в присутствии окислительно-восстановительной иницирующей системы $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$.
2. Измерить вязкость эмульсии по Брукфильду.

Лабораторная работа № 16

КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ α -МЕТИЛСТИРОЛА, ИНИЦИИРОВАННАЯ СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

Цель работы – получить полимер α -метилстирола в растворе метиленхлорида в присутствии серной кислоты, определить его выход и молекулярную массу.

Исходные вещества: α -метилстирол, серная кислота, метиленхлорид, бензол, этиловый спирт, сухой лед, дистиллированная вода, инертный газ, толуол.

Оборудование и посуда: трехгорлая колба вместимостью 100 см^3 , электромеханическая мешалка, термометр, водяная баня, стаканы объемом 200 и 500 см^3 , бюретка на 50 см^3 , градуированная пипетка на $0,1\text{ см}^3$, воронка Бюхнера, шпатель, фильтр, часовое стекло, вакуум-сушильный шкаф, аналитические весы.

Порядок выполнения работы

Хорошо высушенную трехгорлую колбу вместимостью 100 см^3 , которая оборудована мешалкой, термометром, вводом и выводом для инертного газа, продувают инертным газом на протяжении 30 мин и охлаждают в токе инертного газа в банке со смесью сухого льда и этилового спирта до -70°C . В колбу вводят 10 см^3 заранее очищенного и осушенного α -метилстирола и 50 см^3 метиленхлорида. Затем в колбу при перемешивании вносят пипеткой, градуированной на $0,1\text{ см}^3$, $0,4\text{ см}^3$ концентрированной серной кислоты.

Небольшой нагрев смеси означает начало полимеризации. После 3 ч реакции полученный вязкий раствор полимера осторожно переливают в стакан вместимостью 500 см^3 , заполненный 400 см^3 этилового спирта. Выпавший осадок отфильтровывают и промывают на фильтре этиловым спиртом. Полимер переосаждают

из 2%-ного бензольного раствора в этиловый спирт и высушивают до постоянной массы в вакуум-сушильном шкафу при 50°C.

Вискозиметрические измерения проводят в растворе толуола при 25°C при разных концентрациях полимера (0,5; 0,25; 0,1875; 0,125 и 0,1 г/100 мл). Определяют характеристическую вязкость и средневязкостную молекулярную массу полимера.

Задание

1. Написать механизм реакции катионной полимеризации α -метилстирола.
2. Оценить выход полимера, который получился.
3. Определить характеристическую вязкость и молекулярную массу полимера вискозиметрическим методом.

Лабораторная работа № 17 АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ГЕКСАМЕТИЛЕН-1,6-ДИИЗОЦИАНАТА

Цель работы – получить олигомер гексаметилендиизоцианата методом анионной полимеризации в массе при разных концентрациях катализатора, определить его выход и растворимость в разных растворителях.

Исходные вещества: свежеперегнанный гексаметилендиизоцианат (ГМДИ), инициатор – гексаэтилтриамидофосфат (ГЭТАФ), свежеперегнанный этиловый спирт или гексан, ацетон, диметилформамид, хлорбензол, 0,2 н. раствор диэтиламина в ацетоне, 0,1 н. раствор соляной кислоты, бромфеноловый синий.

Оборудование и посуда: пробирки объемом 20 см³ с пришлифованными пробками, конические колбы вместимостью 100 см³ с пришлифованными пробками, пипетка на 0,1 см³, бюретка объемом 50 см³, стакан, стеклянная палочка, термостат, вакуум-сушильный шкаф, аналитические весы.

Порядок выполнения работы

Работа состоит из четырех частей:

- 1) проведение анионной полимеризации гексаметилен-1,6-диизоцианата при разных концентрациях катализатора;

- 2) определение содержания изоцианатных групп в пробах реакционной смеси в ходе полимеризации;
- 3) построение кинетических кривых полимеризации;
- 4) определение растворимости олигомера.

Полимеризацию ГМДИ в массе проводят в пробирках. В пробирку наливают 10,8 г ГМДИ и 0,03 г ГЭТАФ. Реакционную смесь перемешивают взбалтыванием, термостатируют при 20°C и проводят полимеризацию на протяжении 5 ч. Ход реакции полимеризации контролируют по изменению содержания изоцианатных групп. Для этого периодически через каждые полчаса отбирают пробы реакционной массы по 0,1–0,3 г.

Через 5 ч после начала реакции олигомер отделяют от мономера осаждением с использованием сухого диэтилового эфира или гексана. Для этого реакционную массу переносят во взвешенный стакан, который содержит 50 см³ осадителя, хорошо перемешивают стеклянной палочкой и дают отстояться. Верхний жидкий слой – растворитель с мономером – отделяют от олигомера декантацией и хорошо промывают 2–3 раза диэтиловым эфиром или гексаном. Выделенный олигомер высушивают в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы. Аналогичные испытания проводят при концентрации ГЭТАФ 0,5% (0,05 г) и 1,0% (0,1 г).

Для определения содержания изоцианатных групп в чистую и сухую коническую колбу вместимостью 100 см³, взвешенную на аналитических весах, помещают пробу реакционной смеси. Колбу плотно закрывают пробками и при повторном взвешивании определяют массу пробы. Затем в колбу пипеткой вводят 10 см³ 0,2 н. раствора диэтиламина в ацетоне и осторожно перемешивают взбалтыванием до полного растворения навески. После чего полученный раствор титруют при перемешивании 0,1 н. раствором соляной кислоты в присутствии индикатора – бромфенолового синего – до полного перехода синей окраски в зелено-желтую. Параллельно проводят контрольное титрование (без пробы) 10 см³ 0,2 н. раствора диэтиламина.

По результатам титрования рассчитывают содержание изоцианатных групп:

$$[\text{NCO}] = \frac{(V_0 - V) \cdot 0,0042 \cdot 100}{g},$$

где V_0 , V – количество 0,1 н. раствора соляной кислоты, которая пошла на титрование контрольной и анализируемой проб соответственно,

см³; 0,0042 – количество изоцианатных групп, которое соответствует 1 см³ 0,1 н. раствора соляной кислоты, г; *g* – навеска пробы, г.

Полученные значения заносят в табл. 7.

На основании полученных данных строят кинетическую кривую изменения содержания изоцианатных групп в ходе анионной полимеризации при разных концентрациях катализатора.

Таблица 7

Результаты титрометрического определения содержания изоцианатных групп в ходе полимеризации при различных концентрациях катализатора

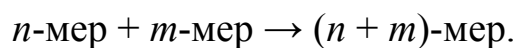
Номер пробы	Продолжительность реакции, мин	Навеска, г	Количество 0,1 н. раствора HCl, которое затрачено на титрование 0,2 н. раствора диэтиламина, см ³	Количество 0,1 н. раствора HCl, которое затрачено на титрование пробы, см ³	[NCO]

Задание

1. Написать механизм реакции анионной полимеризации гексаметилендиизоцианата.
2. Проанализировать влияние катализатора на кинетические кривые расхода изоцианатных групп при полимеризации.
3. Сделать выводы о растворимости полученного олигомера.

ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ
ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Если основным актом роста макромолекулы в цепных процессах является реакция активного центра на конце растущей цепи с мономером, то в поликонденсационных (ступенчатых) процессах основными реакциями, приводящими к формированию длинноцепных молекул, являются взаимодействия между олигомерными молекулами:



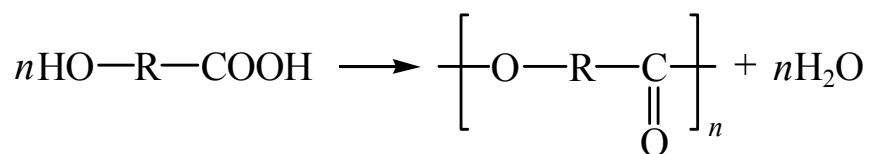
В цепных процессах реакции между растущими молекулами обычно приводят к обрыву цепей, например, рекомбинацией или диспропорционированием в радикальной полимеризации. В ступенчатых же процессах приведенная выше реакция является основной реакцией роста цепей. Естественно, что на начальных стадиях поликонденсационных процессов между собой реагируют мономеры ($n = m = 1$), мономер и димер ($n = 1, m = 2$), димеры ($n = m = 2$), мономер и тример ($n = 1, m = 3$) и т. д., однако формирование длинноцепных молекул происходит за счет реакций между олигомерами. Как следует из уравнения, поликонденсация – это процесс образования макромолекул путем взаимодействия друг с другом реакционных центров всех реагентов системы.

При цепном росте макромолекул на любой стадии процесса в реакционной системе всегда присутствуют исходный мономер, растущие активные цепи и завершившие рост макромолекулы («мертвые цепи»). В процессе поликонденсации мономер (мономеры) в основном исчерпывается на начальных этапах реакции и далее в системе присутствуют только полимеры (олигомеры), реагирующие друг с другом.

Мономеры для поликонденсации

Строение и реакционная способность мономеров для поликонденсационного синтеза полимеров играют решающую роль. Для образования цепи из молекул мономеров необходимо, чтобы каждая

молекула мономера прореагировала с двумя реакционными центрами, например:



Реакционным центром называют активную часть (обычно один из атомов) молекулы, непосредственно участвующую в химическом взаимодействии. В результате взаимодействия реакционных центров образуется межзвенная связь (например, сложноэфирная $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$).

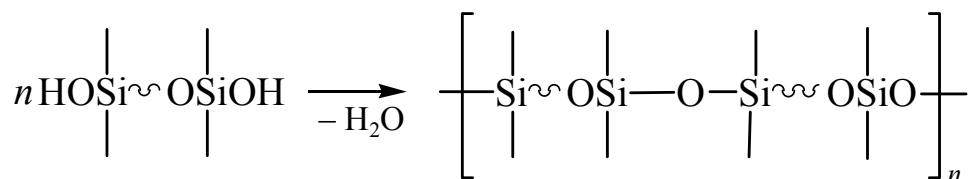
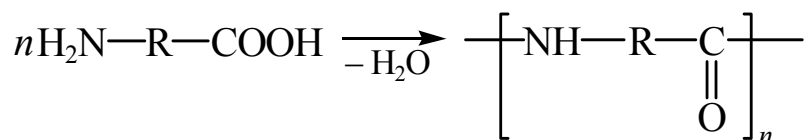
Функциональной группой называют часть молекулы мономера, определяющую его принадлежность к тому или иному классу соединений и имеющую характерную реакционную способность. Функциональная группа определяет поведение мономера в химических реакциях. Так, в функциональных группах $-\text{NH}_2$ и $-\text{OH}$ реакционными центрами являются атомы водорода, а в группе $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ – атом азота. В зависимости от условий и в разных реакциях одна и та же функциональная группа может иметь различные реакционные центры. Так, при нейтрализации реакционным центром в группе $-\text{COOH}$ является атом водорода, а при реакции со спиртом (этерификация) – атом кислорода группы $-\text{OH}$.

На практике чаще используют мономеры с функциональными группами $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$.

Важной характеристикой мономеров является их **функциональность** – число реакционных центров (или функциональных групп) в одной молекуле. От значения функциональности зависит возможность образования линейных, разветвленных или трехмерных макромолекул. При поликонденсации бифункциональных мономеров формируются линейные цепи. Если же один или оба исходных мономера имеют три или более функциональных групп, то возможно образование трехмерного пространственного полимера, как в случае поликонденсации триметилметана и терефталевой кислоты.

Применяемые для синтеза полимеров методом поликонденсации мономеры разделяют на две группы: мономеры для гомополиконденсации и мономеры для гетерополиконденсации.

Мономеры для гомополиконденсации – это вещества, содержащие в молекуле одинаковые или различные функциональные группы, способные к взаимодействию друг с другом, например:



Основное отличие в строении мономеров для гомо- и гетерополиконденсации состоит в том, что первые содержат способные к взаимодействию между собой реакционные центры, а молекулы мономеров для гетерополиконденсации имеют в своем составе реакционные центры, не способные к взаимодействию между собой.

Реакционная способность мономеров и олигомеров

Основополагающим принципом ступенчатых реакций образования макромолекул является предложенный Флори принцип независимости реакционной способности функциональных групп от длины цепи, с которой они связаны. Так, активность концевой аминогруппы в цепи предполагается одинаковой независимо от значения n . Для большинства процессов поликонденсации экспериментально установлено, что принцип Флори соблюдается при $n \geq 5-10$. Что касается исходных мономеров и первых продуктов конденсации (димеров, тримеров), то реакционная способность их функциональных групп может быть различной. Обычно реакционную способность характеризуют константами скорости реакции реагента в стандартных условиях, однако для процессов поликонденсации их определение затруднено. Поэтому для сравнительной оценки химической активности поликонденсационных мономеров часто используют косвенные методы, основанные на сопоставлении физико-химических характеристик мономеров.

Отличительной особенностью реакций на стадии роста является их бимолекулярность: образование межзвенных связей происходит при взаимодействии двух любых (принадлежащих любым n -мерам) реакционных центров. При поликонденсации в реакционной системе в любой момент времени протекает одновременно множество реакций, различающихся размером участвующих в них

молекул. Однако все эти реакции совершенно одинаковы с позиций химической кинетики. Поэтому при одинаковой реакционной способности всех реагентов поликонденсационной системы (т. е. при соблюдении принципа Флори) реакции между каждым реагентом неразличимы, в ходе поликонденсации отсутствует какое-либо преимущественное направление процесса и можно говорить о вероятностном характере поликонденсации.

Кроме одинаковой реакционной способности реагентов статистический (вероятностный) характер поликонденсации обусловлен кинетической независимостью протекающих в системе превращений: каждая реакция в системе идет так, как если бы другие реакции в ней отсутствовали.

Увеличение длины цепей при поликонденсации на стадии роста происходит за счет уменьшения числа реакционных центров и, соответственно, сокращения числа молекул в системе.

В реальных системах в связи с вероятностным характером процесса всегда образуется набор цепных молекул различной длины.

Так же, как и цепные, ступенчатые процессы синтеза макромолекул включают три основные стадии:

- 1) образование реакционных центров;
- 2) образование макромолекул (ступенчатый рост цепей);
- 3) прекращение роста цепей.

При использовании мономеров с функциональными группами реакционные центры уже имеются в составе указанных функциональных групп (например, атомы водорода в OH-, COOH- и NH₂-группах) и возможность их взаимодействия определяется лишь условиями (температурой, наличием катализатора и др.). Большинство поликонденсационных процессов являются каталитическими; катализатором в них выступает или один из исходных компонентов (например, дикарбоновая кислота), или специально вводимые вещества.

Для получения полимера с максимальной молекулярной массой необходимо проводить поликонденсацию при строго эквивалентном соотношении функциональных групп мономеров. Наиболее просто это достигается при поликонденсации мономеров, в которых эквивалентное соотношение реагирующих групп задается строением мономера. Однако и в этом случае при наличии примесей монофункциональных соединений возможно нарушение баланса функциональных групп, что будет приводить к изменению (уменьшению) длины образующихся цепных молекул. Поэтому



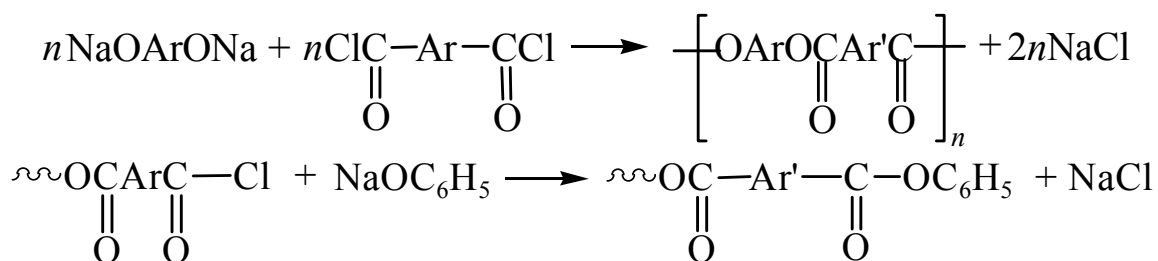
важно знать количественные зависимости между избытком функциональных групп одного сорта и молекулярной массой образующегося полимера.

Наряду с основными реакциями функциональных групп мономеров и олигомеров, приводящими к увеличению длины цепей, в реакционной поликонденсационной системе возможны и другие превращения функциональных групп. К их числу относятся реакции циклизации и обменные реакции.

Стадия прекращения роста макромолекул в ступенчатых процессах происходит за счет следующих факторов:

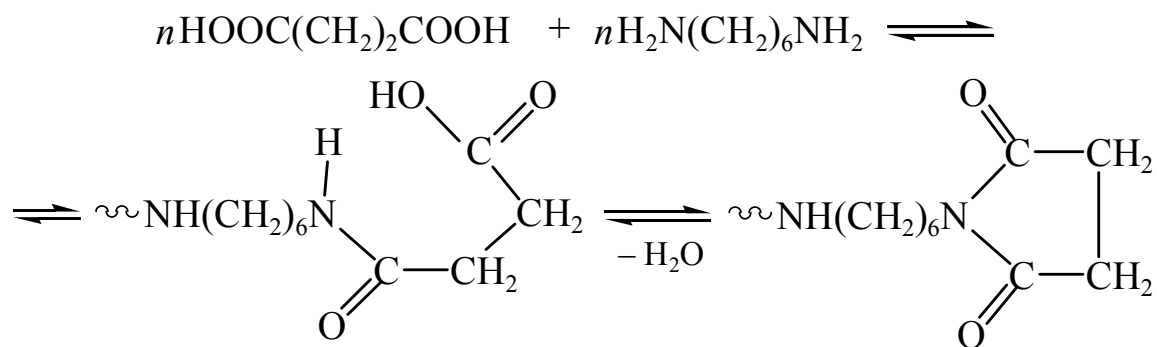
- химической дезактивации концевых функциональных групп;
- прекращения образования макромолекул при сохранении активных концевых функциональных групп.

Дезактивация реакционных центров чаще всего заключается во взаимодействии концевых функциональных групп олигомера или полимера с монофункциональным соединением, например:

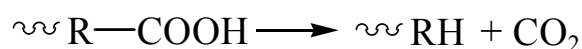


Концевая бензоатная группа не способна к дальнейшему наращиванию цепи, и удлинение с этого конца прекращается.

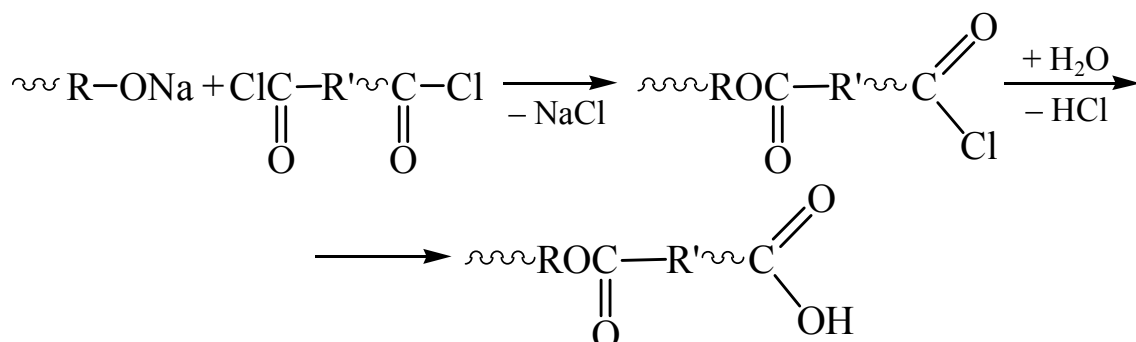
Дезактивация концевых функциональных групп может происходить не только при реакции с монофункциональным соединением, но и вследствие циклизации с участием концевой группы или какого-либо побочного ее превращения. Так, при поликонденсации гексаметилендиамина и янтарной кислоты в расплаве образование макромолекулы прекращается из-за внутримолекулярной циклизации:



Для процессов поликонденсации с участием дикарбоновых кислот характерно, особенно при повышенных температурах, протекание реакций декарбоксилирования:



При взаимодействии дифенолятов двухатомных фенолов с дихлорангидридами дикарбоновых кислот могут протекать побочные реакции гидролиза хлорангидридных групп с образованием неактивных в данных условиях карбоксильных групп, что также ведет к прекращению процессов роста цепи:



Прекращение образования макромолекул при сохранении активных концевых функциональных групп обусловлено различными причинами, основными из которых являются следующие:

1) достижение термодинамического равновесия (для обратимых реакций), когда в системе устанавливается концентрация реагирующих групп, соответствующая константе поликонденсационного равновесия. Варьируя внешние условия – температуру, давление, можно изменить константу равновесия и тем самым концентрацию концевых групп и молекулярную массу образующегося полимера;

2) наличие в системе одностипных, не способных к взаимодействию функциональных групп, появившихся из-за неэквимолярности исходных мономеров. Введение в такую систему дополнительного количества мономера с другими функциональными группами приведет к дальнейшему повышению молекулярной массы полимера;

3) понижение активности функциональных групп за счет исчерпания катализатора, понижения температуры. При введении новой порции катализатора или повышении температуры поликонденсация возобновляется;

4) воздействие физических факторов, делающих функциональные группы неподвижными или недоступными, – повышение вязкости, выпадение полимера в виде плотного непроницаемого осадка, образование пространственной сетки.

Совместная поликонденсация

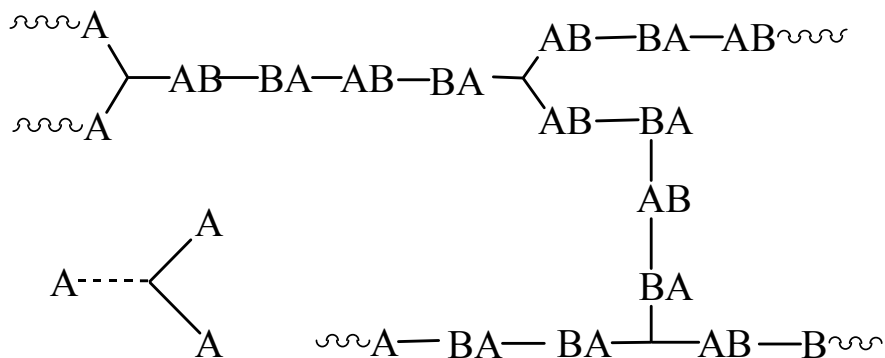
Совместная поликонденсация (сополиконденсация) – разновидность поликонденсации, при которой в образовании макромолекул участвует несколько мономеров (сомономеров). Образующийся при сополиконденсации полимер состоит из различных мономерных остатков и является поэтому сополимером. Естественно, что кроме молекулярной массы и характера молекулярно-массового распределения цепи такого сополимера должны характеризоваться и распределением составных повторяющихся звеньев вдоль цепи.

Состав поликонденсационного сополимера, как и в случае цепных процессов, определяется скоростью вступления сомономеров в полимерную цепь.

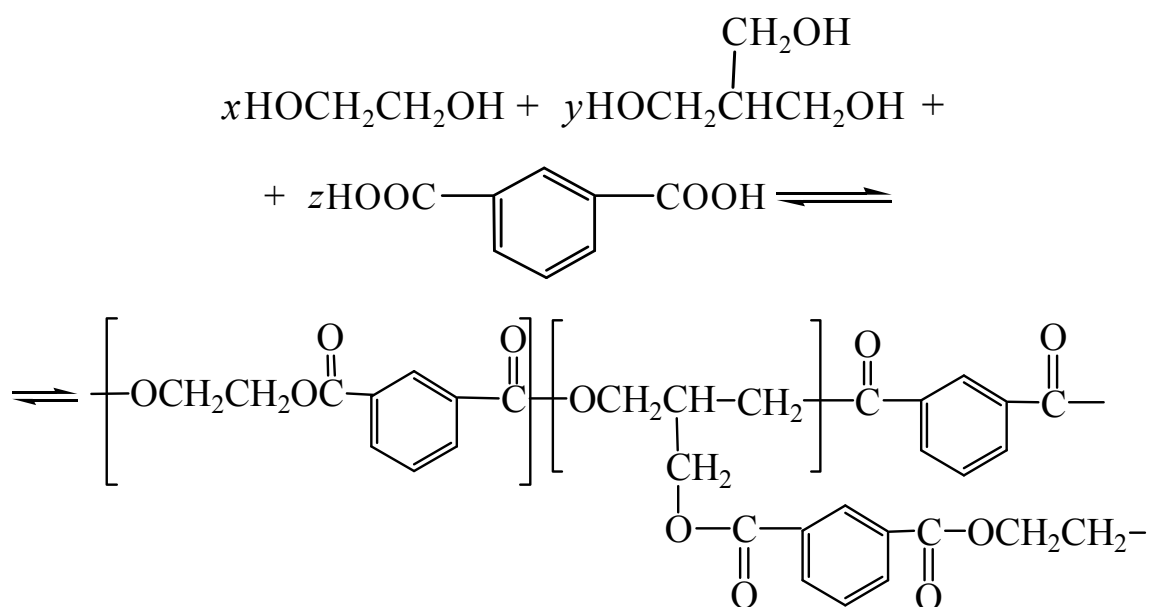
Трехмерная поликонденсация

Поликонденсацию мономеров, из которых хотя бы один имеет функциональность три и более, называют **трехмерной**. При трехмерной поликонденсации образуются полимеры пространственного сетчатого строения, имеющие большое практическое значение.

Ниже приведено схематическое изображение трехмерного полимера, образующегося при совместной поликонденсации трехфункционального и дифункционального мономеров (реакция возможна только между звеньями А и В; соотношение последних эквивалентное):



Полимеры такого типа образуются при поликонденсации изофталевой кислоты, этиленгликоля и триметилолметана, причем расстояние между узлами сетки будет возрастать с увеличением доли бифункционального диола (значения x):



На ранних стадиях трехмерной поликонденсации образуются разветвленные макромолекулы, имеющие каждая более двух концов. На более глубоких стадиях процесса происходит постепенное взаимодействие разветвленных макромолекул друг с другом с формированием сетчатой структуры с бесконечно большой молекулярной массой.

Практически важным в трехмерной поликонденсации является определение момента гелеобразования, т. е. глубины превращения, при которой система оказывается как бы одной макромолекулой. Экспериментально точку гелеобразования определяют по потере системой текучести.

Молекулярно-массовое распределение при трехмерной поликонденсации обычно рассматривают для начальных стадий, когда полимеры еще сохраняют растворимость, или только для растворимой фракции (золь-фракции).

Способы проведения поликонденсации

Поликонденсация в расплаве – один из наиболее изученных и распространенных методов ступенчатого синтеза полимеров, отличительной особенностью которого является осуществление процесса при температуре на 15–20°C выше температуры плавления образующегося полимера.

Как правило, равномолярные количества исходных мономеров нагревают при перемешивании при высоких температурах (обычно выше 250°C) в токе инертного газа, а на завершающих этапах – в вакууме. Применение высокой температуры способствует понижению

вязкости реакционной среды и устранению диффузионных ограничений для взаимодействия функциональных групп олигомеров, а также облегчает удаление низкомолекулярных продуктов. Однако высокие температуры при синтезе полимеров поликонденсацией в расплаве вызывают протекание побочных реакций.

Осуществление процесса в расплаве в основном используют для синтеза полимеров методом обратимой (равновесной) поликонденсации. Таким путем в промышленности получают алифатические полиамиды (полигексаметиленадипамид, полигексаметиленсебацинамид), сложные полиэфиры (полиэтилентерефталат, алкидные полимеры – продукты поликонденсации фталевого ангидрида и алифатических полиолов), полиуретаны и др.

Поликонденсация в растворе обеспечивает возможность проведения реакции взаимодействия исходных реагентов при синтезе олигомеров и полимеров при более низкой температуре, чем в расплаве. Такой метод применяют в тех случаях, когда мономеры и образующиеся продукты не устойчивы при температурах плавления. Поликонденсация в растворе имеет некоторые технологические преимущества перед другими способами поликонденсации:

- проводится в более мягких температурных условиях, исключающих местные перегревы за счет более интенсивного теплообмена;
- не требует использования вакуума и инертного газа, а следовательно, наличия сложной аппаратуры;
- в ряде случаев (для получения пленок, волокон, покрытий) можно применять непосредственно раствор получаемых продуктов реакции без их дополнительного выделения.

Недостатками способа являются:

- 1) необходимость приготовления растворов мономеров;
- 2) важность регенерации растворителей и осадителей;
- 3) необходимость промывки, фильтрации и сушки образующихся олигомеров и полимеров.

Межфазная поликонденсация, протекающая на поверхности раздела двух несмешивающихся фаз, используется для промышленного получения ряда полиамидов и полиэфиров. В этом случае исходные мономеры растворяют отдельно в двух несмешивающихся жидкостях, одна из которых – вода, а другая – несмешивающийся с водой растворитель, инертный к мономерам. Для ускорения процесса выполняют перемешивание. Для связывания выделяющихся побочных низкомолекулярных соединений предназначены соответствующие

акцепторы. Полученные высокомолекулярные соединения отфильтровывают, промывают и высушивают.

Достоинствами этого процесса являются его высокие скорости при низких температурах и атмосферном давлении, возможность синтеза высокоплавких полимеров.

Ограничения способа состоят в необходимости:

- применения мономеров с высокой реакционной способностью;
- использования больших объемов довольно разбавленных растворов исходных реагентов.

Процессы поликонденсации, протекающие исключительно *в твердой фазе*, в промышленном масштабе не применяются. Как правило, используют процессы, в которых первая стадия реализуется в растворе или расплаве, а последняя – в твердой фазе. Например, так называемая трехмерная поликонденсация широко применяется в промышленности для получения феноло-, меламиноформальдегидных, эпоксидных и других термореактивных олигомерно-полимерных систем.

ФЕНОЛОАЛЬДЕГИДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Фенолоальдегидные полимеры образуются при взаимодействии фенола и его гомологов с альдегидами, главным образом формальдегидом. В промышленности выпускают широкий ассортимент разнообразных продуктов поликонденсации фенолов, крезолов, ксиленолов, многоатомных фенолов (как одноядерных, так и многоядерных) и формальдегида и в меньшей степени фурфурола, гексаметилентетрамина, низкомолекулярных полиоксиметиленов. Обычно на первой стадии получают олигомерные соединения, молекулярная масса которых относительно невелика и для большинства технических продуктов не превышает 1500–2000. Олигомеры имеют линейное или разветвленное строение; плавятся или размягчаются и хорошо растворяются в органических растворителях. Превращение их в полимеры сетчатого строения происходит, как правило, непосредственно на стадии переработки.

Фенолоальдегидные полимеры в чистом виде используются в ограниченной степени. В основном они входят в состав различных композиционных материалов. Их применяют в производстве пресс-порошков, волокнитов, слоистых пластиков, клеев и лаков. Кроме того, их используют в производстве формовочных и углеграфитовых материалов, на их основе получают сото- и пенопласты. Они хорошо совмещаются с такими полимерами, как поливинилхлорид, полиамиды, каучуки, поливинилбутираль, легко этерифицируются по фенольному гидроксилу, приобретая способность растворяться в неполярных растворителях, являются отвердителями для эпоксидных и карбамидных олигомеров. Изделия, полученные на их основе, отличаются высокими механической прочностью, теплостойкостью, водостойкостью и кислотостойкостью, хорошими электроизоляционными свойствами.

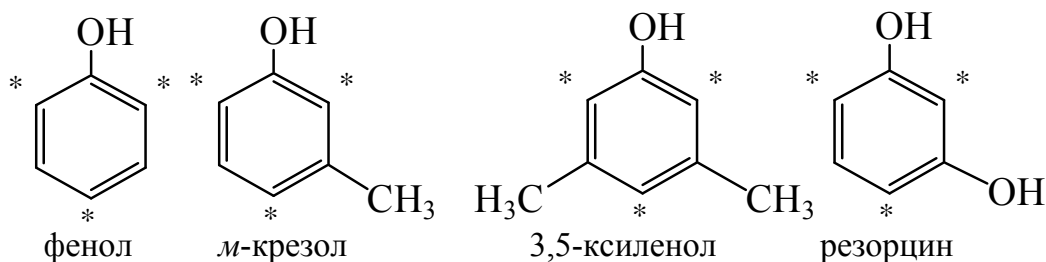
При высоких температурах в результате карбонизации из фенолоальдегидных полимеров образуются обуглероженные продукты, отличающиеся исключительно высокой термостойкостью. Процессы карбонизации лежат в основе получения так называемого стеклоуглерода – продукта высокотемпературного нагрева фенолоальдегидных полимеров в инертной атмосфере. Полимерные материалы на основе стеклоуглерода обладают высокой абляционной

стойкостью, т. е. устойчивостью в условиях воздействия высокотемпературного газового потока, и широко применяются в качестве тепловой защиты в авиации и космической технике.

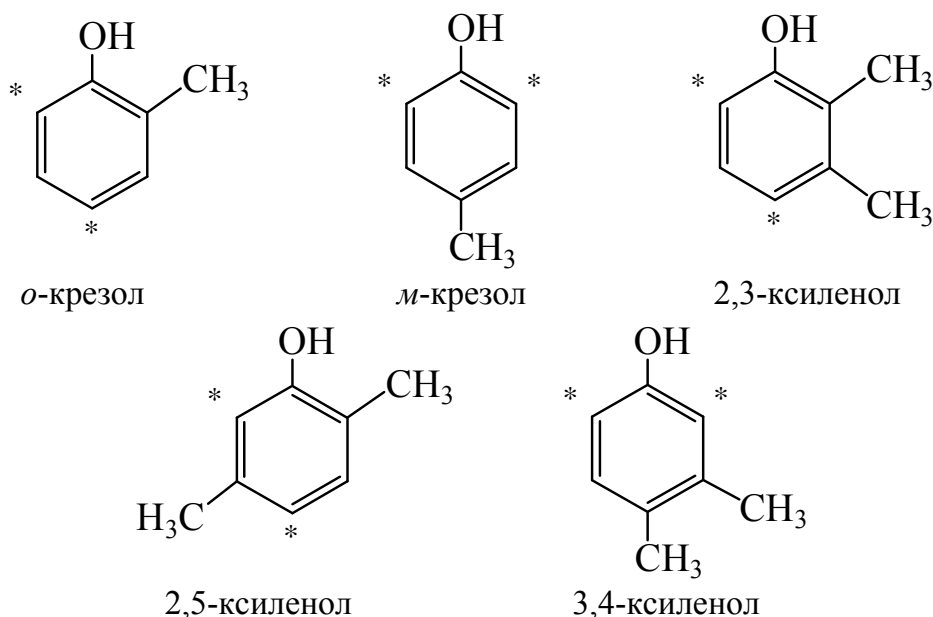
Основным сырьем для производства фенолоальдегидных полимеров служат фенол и формальдегид. Кроме фенола, используют и некоторые гомологи (крезолы, ксиленолы) и двухатомный фенол – резорцин. Из других альдегидов все большее применение находит фурфурол.

В результате взаимодействия фенола с альдегидами образуются олигомеры и полимеры, строение которых зависит от функциональности использованного фенола, типа альдегида, мольного соотношения реагентов и рН реакционной среды. При этом образуются либо линейные (или слабо разветвленные) термопластичные продукты, которые называются новолаками, либо сильно разветвленные терморезактивные олигомеры – *резолы*.

В фенолах реакционноспособными являются атомы водорода, находящиеся в орто- и параположениях к гидроксильной группе. Поэтому из одноатомных фенолов трифункциональными являются фенол, *м*-крезол и 3,5-ксиленол, а из двухатомных – резорцин:



К бифункциональным относятся фенолы с заместителем в орто- и параположении – *о*- и *м*-крезолы, 2,3-, 2,5- и 3,4-ксиленолы:



2,6- и 2,4-ксиленолы – монофункциональны. При поликонденсации формальдегида и фурфурола с трифункциональными фенолами могут получаться как термопластичные, так и терморективные олигомеры. Бифункциональные фенолы образуют только термопластичные олигомеры.

Из альдегидов лишь формальдегид и фурфурол способны образовывать терморективные олигомеры при поликонденсации. Термопластичные (новолачные) олигомеры образуются в следующих случаях:

1) при избытке фенола (соотношение фенол : формальдегид = $1 : (0,78-0,86)$) в присутствии кислотных катализаторов; при отсутствии избытка фенола образуются резольные олигомеры;

2) при большом избытке формальдегида (соотношение фенол : формальдегид = $1 : (2,0-2,5)$) в присутствии сильных кислот в качестве катализатора; получаемые в этом случае олигомеры не отверждаются при нагревании, но при добавлении к ним небольшого количества оснований переходят в неплавкое и нерастворимое состояние.

Терморективные (резольные) олигомеры образуются в следующих случаях:

– при поликонденсации избытка трифункционального фенола с формальдегидом в присутствии основных катализаторов (в щелочной среде терморективные олигомеры получают даже при очень большом избытке фенола, который в этом случае остается растворенным в продукте реакции);

– при небольшом избытке формальдегида в присутствии как основных, так и кислотных катализаторов.

В производстве новолачных олигомеров в качестве катализаторов используют как минеральные, так и органические кислоты. Из минеральных кислот чаще всего применяют соляную кислоту – одну из наиболее сильных кислот. Поскольку скорость реакции поликонденсации фенола с формальдегидом пропорциональна концентрации водородных ионов, соляная кислота является одним из наиболее активных катализаторов. Обычно рН исходной смеси для новолака составляет 1,5–1,8. Поликонденсация фенола с формальдегидом протекает со значительным выделением тепла, что при высокой скорости реакции сопровождается интенсивным кипением смеси и может привести к выбросу ее из аппарата. Поэтому соляную кислоту вводят обычно в два-три приема и ведут процесс при более низком коэффициенте заполнения аппарата. Из органических кислот

чаще всего используют щавелевую кислоту. Она имеет сравнительно невысокую степень диссоциации, что дает возможность регулировать скорость процесса поликонденсации в широких пределах. Поскольку в присутствии щавелевой кислоты реакция протекает с меньшей скоростью, допускаются более высокие коэффициенты заполнения, которые компенсируют увеличение продолжительности цикла.

Лабораторная работа № 18 ПОЛУЧЕНИЕ НОВОЛАКА ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ ФЕНОЛА С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

Цель работы – получить новолачную фенолоформальдегидную смолу.

Исходные вещества: фенол, 40%-ный раствор формалина, соляная кислота (плотность 1,19 г/см³), гексаметилентетраамин (уротропин).

Оборудование и посуда: трехгорлая колба вместимостью 250 мл, снабженная термостатом, обратным холодильником и механической мешалкой, водяная баня, масляная баня, фарфоровая чашка, термостат на 250°C, стакан объемом 250 мл, прибор Уббелоде с термометром до 150°C, полимеризационный диск, электрическая плитка, термометр, секундомер, стеклянная палочка, фарфоровая ступка, лист фанеры.

Порядок выполнения работы

В трехгорлой колбе вместимостью 250 мл, которая обеспечена обратным холодильником, термостатом и механической мешалкой, помещают 63,8 г фенола, формалин и соляную кислоту (1% от массы фенола). Мольное соотношение фенол : формалин равно 7 : 6. Колбу устанавливают под тягу на водяную баню и медленно нагревают смесь до кипения (60–70°C). В момент начала кипения нагрев прекращают, баню снимают, и реакция продолжается без дальнейшего нагревания. Как только экзотермическая реакция закончится, колбу снова ставят в горячую водяную баню и продолжают нагревание до того времени, пока смесь не разделится на два слоя: верхний – водный и нижний – густой светло-желтого цвета, который представляет собой продукт поликонденсации. Продукт реакции выливают в фарфоровую чашку, после охлаждения верхний слой сливают,



а нижний нагревают на масляной бане или на сетке, постепенно доводя температуру до 200°C. Смолоподобный продукт наливают на лист фанеры и охлаждают. Получается светло-желтая твердая и плавкая смесь олигомеров, которая хорошо растворяется в спирте и спиртобензольной смеси.

Новолак служит для производства пресс-порошков и изделий из них. В качестве характеристик олигомера используют такие показатели, как температура каплепадения по Уббеллоде и скорость отверждения смолы.

Определение скорости отверждения смолы осуществляют с помощью полимеризационных плиток или дисков. Сбоку в плите или в диске имеется отверстие для термометра, в центре – углубление для материала, который испытывается. Соотношение новолачная смола : гексаметилентетраамин равно 1 : 0,15.

Полимеризационный диск нагревают до 150°C и в углубление диска кладут хорошо перетертую в ступке смесь новолачной смолы с гексаметилентетраамином. Когда смола расплавится, включают секундомер. Расплав размешивают стеклянной палочкой, проверяя его способность вытягиваться в тонкие нити. Когда полимер теряет эту способность, секундомер останавливают и записывают (в секундах) время, которое прошло с начала исследования.

Задание

1. Написать реакции получения новолачной фенолоформальдегидной смолы.
2. Определить выход фенолоформальдегидной смолы в процентах по отношению к фенолу.
3. Установить температуру каплепадения по Уббеллоде.
4. Найти скорость отверждения смолы.
5. Определить степень отверждения смолы.

Лабораторная работа № 19

ПОЛУЧЕНИЕ РЕЗОЛА ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ ФЕНОЛА С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ В ПРИСУТСТВИИ АММИАКА

Цель работы – получить резольную фенолоформальдегидную смолу.

Исходные вещества: фенол, 40%-ный раствор формалина, 25%-ный раствор аммиака.

Оборудование и посуда: трехгорлая колба вместимостью 250 мл с обратным холодильником, термометром и мешалкой, водяная баня, фарфоровая чашка объемом 250 мл, стакан на 250 мл, вакуум-сушильный шкаф.

Порядок выполнения работы

В трехгорлую колбу вместимостью 250 мл с обратным холодильником и термометром помещают 56,4 г фенола, 52,5 г формалина и 5% от массы фенола аммиака. Реакционную смесь нагревают на водяной бане. Когда температура реакционной смеси поднимется до 85–90°C, начнется экзотермическая реакция.

После 1,0–1,5 ч нагревания реакционная смесь мутнеет и разделяется на два слоя: верхний – водный и нижний – смолоподобный продукт поликонденсации. Смолоподобный слой по мере дальнейшего нагрева быстро увеличивается в объеме.

Как только будет четко видна граница раздела двух слоев, нагрев прекращают, колбу снимают и продукт выливают в фарфоровую чашку. После охлаждения смеси верхний водный слой (надсмольную воду) сливают, нижний слой – продукт конденсации – упаривают в фарфоровой чашке в вакуум-сушильном шкафу, доводя постепенно температуру до 100°C. Получается стеклоподобная масса светло-желтого цвета – резол, который хорошо растворяется в спирте и смеси спирта с бензолом. Выход достигает 130% из расчета на бензол.

Резол может использоваться для получения пресс-порошка и слоистых пластиков.

Когда отделен надсмольный слой, а нижний, не выпаривая, слит в стакан с притертыми пробками, то его можно в виде водно-эмульсионного продукта поликонденсации применять для получения пресс-порошка и слоистых пластиков.

Определение скорости отверждения резольной смолы осуществляют по методике, описанной в работе № 18, но при отсутствии гексаметилентетраамина (уротропина).

Задание

1. Определить выход смолы в процентах по отношению к фенолу.
2. Найти скорость отверждения смолы.
3. Определить степень отверждения смолы.
4. Написать реакции получения первичных продуктов конденсации и следующие реакции, которые приводят к получению резитола и резита.

Лабораторная работа № 20
**ПОЛУЧЕНИЕ ФЕНОЛОФУРФУРОЛЬНОГО ПОЛИМЕРА
И ПРЕСС-ПОРОШКА НА ЕГО ОСНОВЕ**

Цель работы – получить фенолофурфурольный полимер и пресс-порошок на его основе.

Исходные вещества: фенол, фурфурол, гидроксид бария, гидроксид натрия – 0,75% от массы фенола (в виде 20%-ного водного раствора), древесная мука, гексаметилентетраамин (уротропин).

Оборудование и посуда: трехгорлая колба, мешалка, обратный холодильник, водоструйный насос, фарфоровая чашка, фарфоровая ступка, вакуум-аппарат, лист фанеры, прибор Уббеллоде, полимеризационная плитка, вытяжной шкаф, таблеточный пресс, пресс-форма.

Порядок выполнения работы

47 г фенола, гидроксид бария (0,2% от массы фенола) и 60 г фурфурола помещают в трехгорлую колбу, включают мешалку и обратный холодильник, доводят реакционную смесь до кипения и нагревают на протяжении 1,5 ч. После окончания реакции содержимое колбы переносят в фарфоровую чашку и упаривают до твердого состояния. Температура каплепадения по Уббеллоде должна составлять 97–110°C.

Особенностью производства фенолофурфурольных полимеров является возможность упаривания щелочных растворов олигомеров без нейтрализации. Упаривание можно осуществлять в фарфоровой чашке, которая помещена в вакуум-выпарную чашку или вакуум-сушильный шкаф. Готовый полимер выливают на лист фанеры, охлаждают в вытяжном шкафу, измельчают и анализируют.

Для производства пресс-порошка на основе фенолофурфурольного полимера необходимо, чтобы скорость отверждения на плитке в присутствии 10% уротропина составляла 200–400 с.

Получение пресс-порошка и прессование изделий из него осуществляют следующим образом: фенолофурфурольный полимер (50 г) измельчают в порошок в фарфоровой ступке и смешивают с древесной мукой (50 г) и гексаметилентетраамином (5 г) на вальцах, которые нагреты до 80–90°C в течение нескольких минут, после чего снова измельчают провальцованную массу.

Из пресс-порошка на холоду делают таблетки в таблеточной машине или прессе. Таблетки загружают в нагретую до 150–160°C пресс-форму, проводят подпрессовку, а затем задают давление 20–30 МПа и выдерживают под давлением 10 мин на 1 мм толщины изделия.

Задание

1. Определить выход смолы по отношению к фенолу и фурфуролу.
2. Написать схему реакции получения фенолофурфурольного полимера.

Лабораторная работа № 21 ПОЛУЧЕНИЕ РЕЗОРЦИНОФОРМАЛЬДЕГИДНОГО ПОЛИМЕРА

Цель работы – получить резорциноформальдегидный полимер.

Исходные вещества: резорцин, 40%-ный раствор формалина, пластификатор (глицерин), параформальдегид (11,5% от массы полимера).

Оборудование и посуда: трехгорлая колба с обратным холодильником, мешалкой и термометром, пробирки, банка с притертыми пробками вместимостью 100 мл, древесина для склеивания, водяная баня, металлическая форма.

Порядок выполнения работы

Исходные вещества (20 г резорцина, 20 г формалина, 3 г глицерина и параформальдегид) помещают в трехгорлую колбу с обратным холодильником, мешалкой и термометром и постепенно нагревают до 70–75°C на водяной бане. Реакционную смесь выдерживают при этой температуре до образования вязкого сиропа с рН 7,2–7,4. В этот момент реакционную смесь смешивают с глицерином и параформальдегидом и разливают в формы для полного отверждения на холоде или при нагревании до 40°C либо склеивают вязким сиропом кусочки древесины.

Особенность термореактивных резорциноформальдегидных полимеров заключается в скорости отверждения, растворимости

их в воде и возможности вводить значительные количества разнообразных пластификаторов. Резорцин не токсичен. Его используют в пищевой промышленности и зубоврачебной практике. На его основе получают клей ФР-12.

Задание

1. Определить выход смолы по отношению к фенолу и резорцину.
2. Написать схему реакции получения резорциноформальдегидного полимера.

Лабораторная работа № 22 ПОЛУЧЕНИЕ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНОГО ОЛИГОМЕРА, МОДИФИЦИРОВАННОГО КАНИФОЛЬЮ

Цель работы – получить олигомер, модифицированный канифолью.

Исходные вещества: фенол, 40%-ный раствор формалина, 30%-ный раствор гидроксида натрия, канифоль, глицерин.

Оборудование и посуда: трехгорлая колба, обратный холодильник, мешалка, термометр, водяная баня, электрическая плитка, вакуум-сушильный шкаф, разделительная воронка, круглодонная колба, фарфоровый стакан, металлическая форма.

Порядок выполнения работы

Работа состоит из двух частей:

- 1) получение фенолоформальдегидного конденсата резольного типа;
- 2) синтез фенолоформальдегидного олигомера, модифицированного канифолью.

Получение фенолоформальдегидного конденсата проводят путем смешения в круглодонной колбе 30,5 г фенола, 0,9 г 30%-ного раствора гидроксида натрия при включенной механической мешалке. Затем постепенно добавляют 48,7 г 40%-ного раствора формалина. Смесь нагревают до 60–85°C и при этой температуре осуществляют процесс поликонденсации до расслоения реакционной массы на два слоя. После этого массу охлаждают до 40°C, переносят

в разделительную воронку, отделяют водный слой, а смоляной слой несколько раз промывают водой, которая предварительно нагрета до 50°C. Олигомер переносят в вакуум-сушильный шкаф и отгоняют воду при температуре 60–65°C.

Синтез фенолоформальдегидного олигомера, модифицированного канифолью, выполняют в фарфоровом стакане с термометром и механической мешалкой. Вначале помещают раздробленную канифоль (38,5 г), нагревают ее до расплава, включают мешалку и постепенно добавляют фенолоформальдегидный конденсат и глицерин (3,8 г). Массу нагревают до 260°C и выдерживают при этой температуре до получения олигомера с кислотным числом 20 мг КОН/г. Пробу отбирают через каждые полчаса. Готовый продукт выливают в металлическую форму для охлаждения.

Задание

1. Написать химические реакции получения фенолоформальдегидного олигомера, модифицированного канифолью.
2. Построить графическую зависимость изменения кислотного числа олигомера от продолжительности синтеза.

Лабораторная работа № 23 ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕПЛАСТИКА

Цель работы – получить слоистый углепластик методом прессования.

Исходные вещества: фенолоформальдегидная резольная смола, этиловый спирт, углеродная ткань, стеарат цинка.

Оборудование и посуда: стакан, стеклянные палочки, вакуум-сушильный шкаф, лабораторный пресс с обогревательными плитами, термометр, ножницы, углеродная ткань.

Порядок выполнения работы

Работа состоит из трех частей:

- 1) приготовление раствора фенолоформальдегидной смолы (лак) для насыщения наполнителя;
- 2) пропитывание углеродной ткани связующим и высушивание ее;
- 3) расчет манометрического давления при прессовании слоистого углепластика.

В стакане получают лак – 50%-ный раствор фенолоформальдегидной смолы в этиловом спирте. Для этого смешивают 15 г резольной смолы и 15 г этилового спирта. Углеродную ткань нарезают на куски размером 50×150 мм, погружают в стакан с лаком, после чего снимают излишки лака, протягивая ткань между двумя стеклянными палочками. Затем ее подвешивают в вакуум-сушильном шкафу, где на протяжении первых 15–20 мин поддерживают температуру 20°C, а затем сушат при 50–60°C в течение 60–80 мин.

Затем ткань разрезают на куски размером 50×50 мм и собирают пакет из 6–8 листов ткани. Для прессования используют лабораторный гидравлический пресс с обогревательными плитами. Необходимое давление прессования рассчитывают по формуле

$$P_1 = \frac{P_2 \cdot S_1}{S_2},$$

где P_1 – давление жидкости на поршень (показания манометра), кгс/см²; P_2 – удельное давление прессования, кгс/см²; S_1 – площадь изделия, см²; S_2 – площадь поршня, см².

Подготовленный для прессования пакет помещают между полированными пластинами и устанавливают на нижней плите прессы. Металлические пластинки рекомендуется смазать стеаратом цинка. Плиты прессы нагревают до температуры прессования 150–160°C. Нижнюю плиту поднимают и постепенно повышают удельное давление P_2 до 20 кгс/см². Это давление поддерживают на протяжении 2–4 мин. Затем P_2 увеличивают до 70–100 кгс/см². Срок выдержки материала под давлением зависит от толщины изделия и составляет 8–10 мин.

По окончании прессования выключают обогрев и после снижения температуры до 60–70°C выполняют операции обработки: вынимают изделие, края пластин обрезают. Слоистый пластик должен иметь блестящую гладкую поверхность и однородную окраску; не допустимы коробление, разнотолщинность и наличие раковин.

Задание

1. Написать реакции отверждения фенолоформальдегидной смолы при формировании слоистого углепластика.
2. Определить степень отверждения олигомера с учетом степени его наполнения.

Лабораторная работа № 24
ПОЛУЧЕНИЕ СИЛЬНОКИСЛОГО КАТИОНИТА
КОНДЕНСАЦИЕЙ *n*-ОКСИБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ
С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

Цель работы – получить сильнокислый катионит конденсацией *n*-оксибензолсульфокислоты с формальдегидом.

Исходные вещества: фенол, концентрированная серная кислота, технический 36%-ный формалин, сода, 1 н. раствор соляной кислоты, 1 н. и 0,1 н. раствор гидроксида натрия, 0,1 н. раствор хлорида натрия, дистиллированная вода, метиловый оранжевый, метиловый красный.

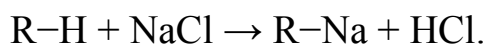
Оборудование и посуда: трехгорлая колба емкостью 250 мл, мешалка, обратный холодильник, термометр, сушильный шкаф, стеклянный фильтр, химический стакан объемом 500 мл, масляная баня, прибор для определения обменной емкости ионитов.

Порядок выполнения работы

Трехгорную колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещают на масляную баню. Затем включают мешалку и вливают в колбу 94 г (1 моль) предварительно расплавленного фенола и 62 мл (118 г, 1,1 моль) концентрированной серной кислоты (малыми порциями). Смесь выдерживают 4 ч при 95°C. Полученную *n*-оксибензолсульфокислоту охлаждают до 50°C и переливают в химический стакан объемом 500 мл. Затем медленно, при перемешивании вводят в стакан 83 мл (1 моль) 36%-ного формалина. Температура смеси быстро повышается; содержимое стакана превращается в гель коричнево-красного цвета. Гель дробят на мелкие кусочки, нейтрализуют насыщенным раствором соды и отверждают в сушильном шкафу при 105°C в течение 12 ч.

Выход ионита в виде натриевой соли (R–Na) должен составлять около 155 г. Полученный катионит измельчают. Выход фракции с диаметром частиц 0,5–2,0 мм должен составлять около 125 г.

Обменную емкость катионита определяют динамическим методом, в основе которого лежит реакция



В стеклянную колонку (рис. 1) вводят около 15 мл катионита с диаметром частиц 0,5–2,0 мм, набухшего в воде.

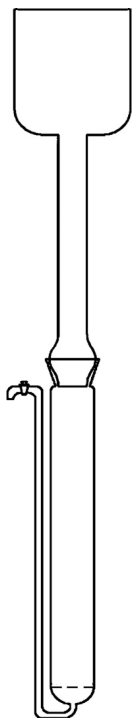


Рис. 1. Прибор для определения обменной емкости ионитов

Затем катионит обрабатывают, трижды пропуская через колонку растворы в следующей последовательности:

- 500 мл 1 н. раствора соляной кислоты (регенерация);
- 500 мл дистиллированной воды (промывка);
- 500 мл 1 н. раствора гидроксида натрия (обмен);
- 500 мл дистиллированной воды (промывка).

Скорость подачи растворов составляет 10–20 мл/мин.

Через слой катионита, подготовленного описанным способом, пропускают 500 мл 1 н. раствора соляной кислоты со скоростью 5 мл/мин. При этом ионообменная смола переходит в форму R–H. Избыток кислорода удаляют промывкой дистиллированной водой до исчезновения кислотной реакции промывных вод (индикатор – метиловый красный).

Затем через колонку со скоростью 2 мл/мин пропускают 0,1 н. раствор хлорида натрия до исчезновения кислотной реакции выходящего из колонки раствора.

Количество образовавшейся соляной кислоты определяют титрованием 0,1 н. раствором гидроксида натрия в присутствии метилового оранжевого. Определение обменной емкости проводят трижды. Затем катионит промывают 250 мл дистиллированной воды, количественно переносят на стеклянный фильтр № 1, сушат при 150°C до постоянной массы и рассчитывают обменную емкость по формуле

$$Z_{\text{NaCl}} = \frac{0,1 \cdot V}{a},$$

где V – объем 0,1 н. раствора гидроксида натрия, израсходованного на титрование выходящего из колонки раствора, мл; a – количество сухого ионита, г.

Обменная емкость Z_{NaCl} должна составлять около 2 мг-экв./г R–Na, степень набухания – примерно 25%, насыпная масса – около 0,75 г/см³.

Задание

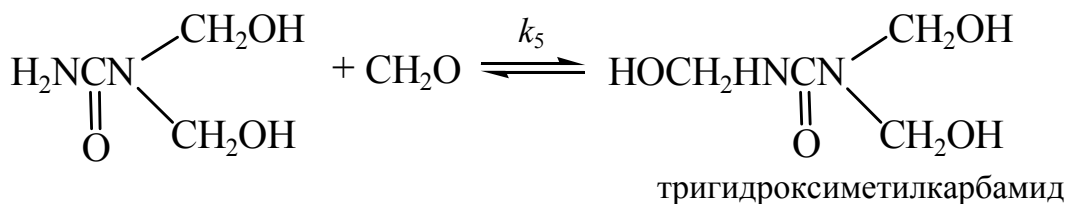
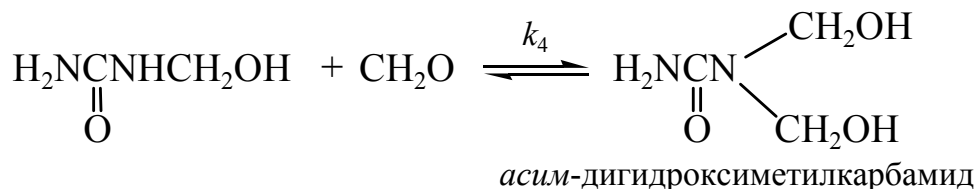
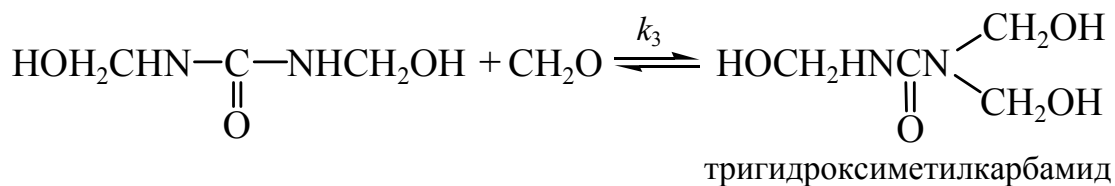
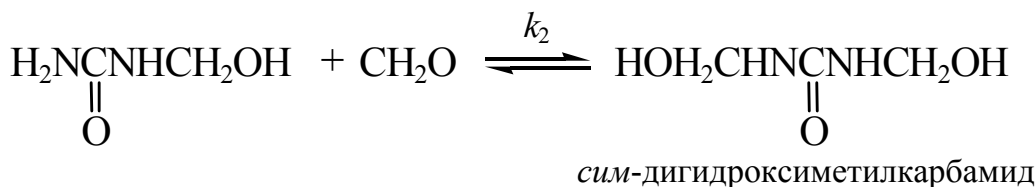
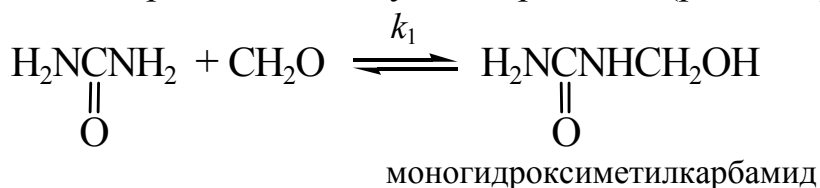
1. Получить образец сильноокислого катионита.
2. Определить выход катионита.
3. Оценить обменную емкость катионита динамическим методом.

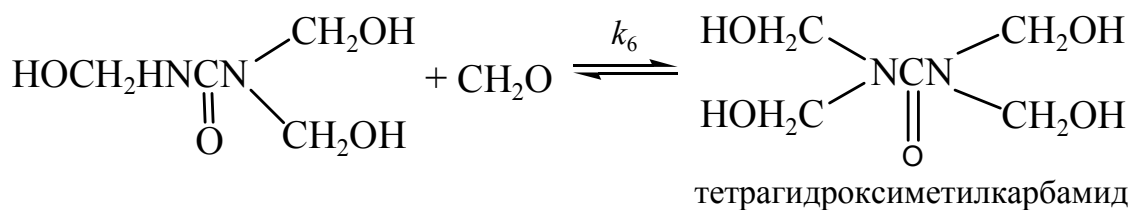
КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ

В промышленности выпускаются аминосмолы нескольких типов: мочевино- (карбамидо-) и меламиноформальдегидные, карбаматные, бензогуанаминные, гликольуриловые.

Карбамидоформальдегидные, или карбамидные, полимеры получают путем поликонденсации карбамида с формальдегидом. В результате взаимодействия карбамида с формальдегидом в зависимости от условий реакции образуются кристаллические индивидуальные вещества, растворимые олигомерные продукты и неплавкие нерастворимые аморфные полимеры.

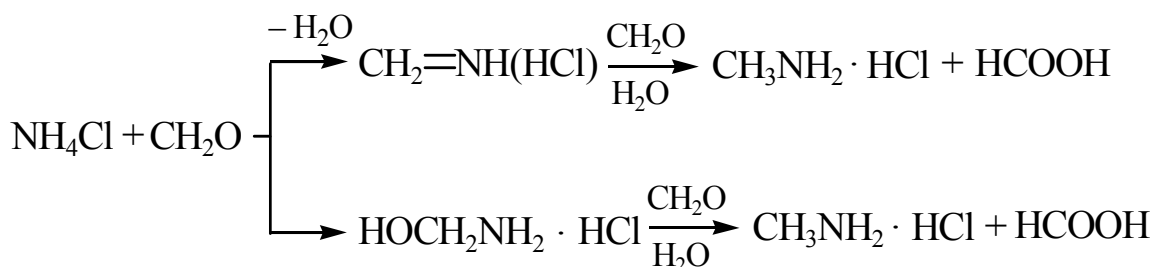
На первой стадии реакции получают гидроксиметилольные производные. Теоретически карбамид может присоединить четыре молекулы формальдегида с образованием тетрагидроксиметилкарбамида. При этом протекают следующие реакции (pH 5 > 7):





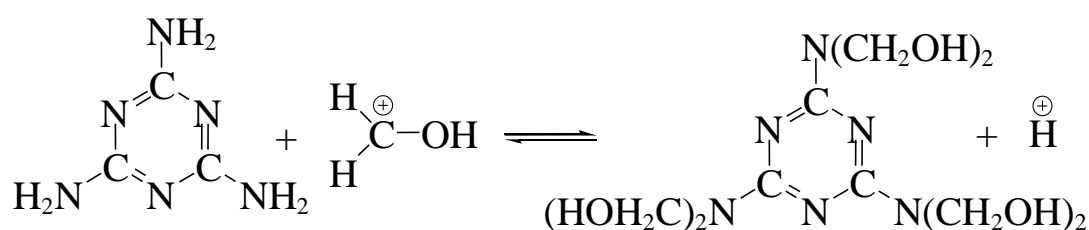
Константы равновесия этих реакций свидетельствуют о том, что только образование моно- и дигидрокси́метилкарба́мида является практически необратимым процессом. Тригидрокси́метилкарба́мид получается в относительно небольших количествах, а тетрагидрокси́метилкарба́мид в продуктах реакции почти отсутствует. Следует отметить, что при увеличении мольной доли формальдегида в смеси компонентов возрастает количество образующегося дигидрокси́метилкарба́мида и тригидрокси́метилкарба́мида. Тетрагидрокси́метилкарба́мид практически отсутствует даже при конденсации при большом избытке формальдегида.

Скорость процесса отверждения карба́мидоформальдегидных олигомеров с повышением температуры и в присутствии кислотных катализаторов увеличивается. Однако полимеры, полученные отверждением олигомеров при низких температурах даже в присутствии больших количеств катализатора, имеют относительно низкую водостойкость, что связано с образованием редкой трехмерной сетки. Более высокие результаты достигаются при отверждении карба́мидоформальдегидных олигомеров при 130–140°C. В качестве отвердителей применяют как органические (щавелевую и фталевую), так и неорганические (фосфорную) кислоты. Сильные неорганические кислоты, например соляная, снижают жизнеспособность (время, в течение которого олигомер можно переработать) карба́мидных олигомеров. Поэтому часто в качестве отвердителей используют соли, которые в условиях переработки разлагаются с выделением кислот. Наиболее важными катализаторами этой группы являются аммониевые соли сильных и средних кислот. Эти катализаторы реагируют со свободным формальдегидом, всегда присутствующим в олигомере, по следующей схеме:



Кислотность среды после добавления в водный раствор олигомера хлорида аммония (реже применяют фосфат аммония) начинает увеличиваться уже при комнатной температуре. Однако полимеры, полученные даже в оптимальном режиме отверждения (120–140°C, катализатор), частично разлагаются под действием горячей воды или водных растворов. Это указывает на малую концентрацию узлов в трехмерной сетке. Об этом же свидетельствуют низкое значение коксового числа (14–21) карбамидных полимеров и их быстрая термическая деструкция.

Меламиноформальдегидные смолы (МФС) – один из наиболее распространенных типов аминосмола, используемых при производстве полимерных композиционных материалов, в том числе и лакокрасочных (ЛКМ). Исходными компонентами для получения смолы являются меламин (триамид циануровой кислоты, 2,4,6-триаминотриазин) и формальдегид. Гидрокси метилирование меламина проводят с участием водного раствора формальдегида, при этом соотношение формальдегид : меламин должно быть не менее 7 : 1, температура процесса должна составлять 70–80°C, pH 8. Водород у атомов азота, связанных с атомами углерода двойной связью, является подвижным и сравнительно легко присоединяет формальдегид. На схеме представлено гидрокси метилирование меламина с формальдегидом с образованием гексаметилолмеламина:

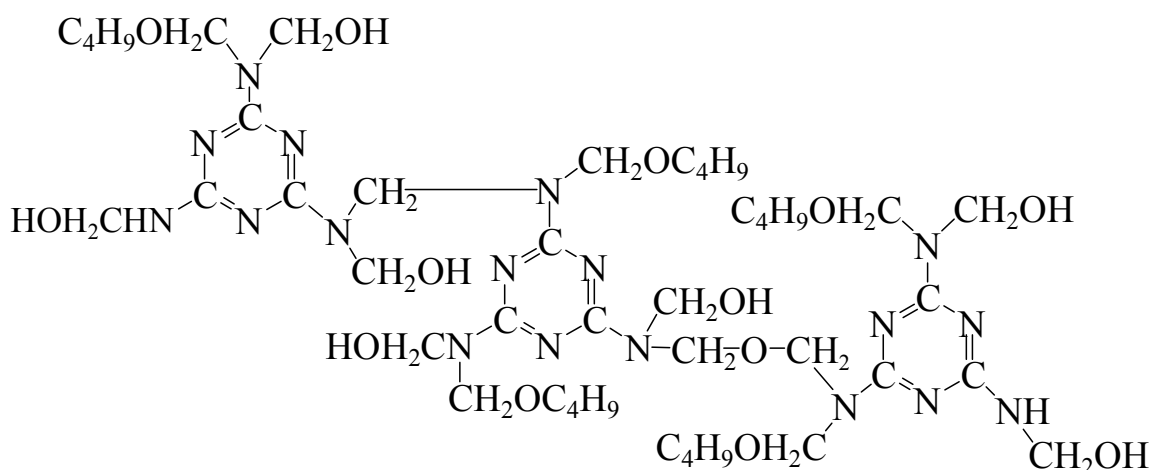


Количество реакционных центров в молекуле меламина обеспечивает присоединение к нему до шести молекул формальдегида, однако могут присутствовать и остаточные аминогруппы. Последующую конденсацию метилольных производных проводят при кислотном катализе (pH 4,5–5,5) с отгонкой образующейся воды.

Для придания аминосмолам растворимости в обычных растворителях, улучшения их совместимости с модифицирующими гидроксилсодержащими олигомерами, увеличения их стабильности при хранении меламиноформальдегидные олигомеры (МФО) этерифицируют моноспиртами, обычно метанолом, *n*-бутанолом или изобутанолом. В процессе получения модифицированных спиртами МФО

этерификация метилольных производных и их поликонденсация происходят одновременно.

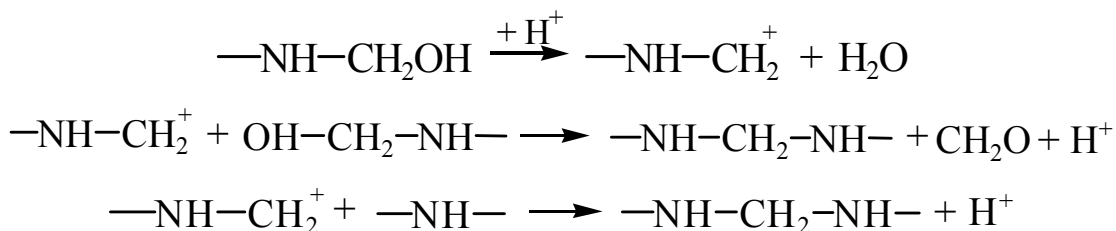
МФО содержат три типа функциональных групп: метилольные $\text{>N-CH}_2\text{OH}$, иминные >N-H и алкоксильные $\text{>N-CH}_2\text{OR}$, которые отличаются по реакционной способности. Наибольшей реакционной способностью обладают метилольные группы, которые начинают реагировать при $120\text{--}130^\circ\text{C}$. Иминные группы легко вступают во взаимодействие с метилольными, хотя и не реагируют с гидроксильными и карбоксильными группами. Алкоксильные же группы стабильны до $160\text{--}170^\circ\text{C}$. В общем случае реакционная способность данных олигомеров уменьшается с увеличением степени этерификации и длины алкильной группы применяемого спирта. Таким образом, получают олигомер с молекулярной массой $800\text{--}1500$. На схеме показано строение малобутанолизированной высокорекционноспособной МФС:



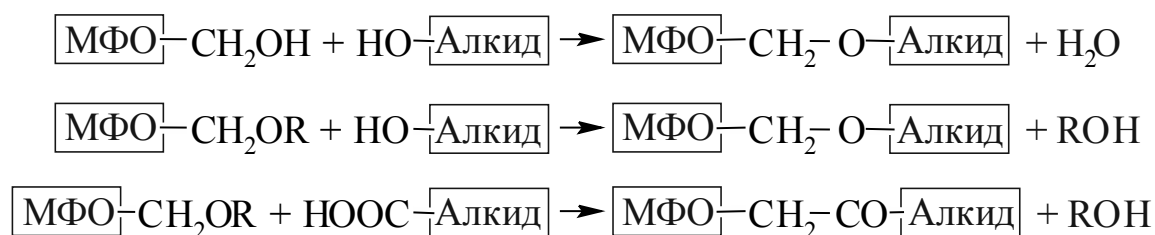
МФС отверждаются как за счет реакций гомоконденсации, так и в результате взаимодействия с другими полимерами (гетероконденсация), которые содержат гидроксильные, карбоксильные и амидные группы. Например, при получении ЛКМ их используют в сочетании с алкидными смолами, ненасыщенными полиэфирами, полиакрилатами. Возможно также протекание окислительной полимеризации алкидных олигомеров.

Степень гомоконденсации МФО зависит от его реакционной способности, наличия катализаторов, а также от температуры. Реакции самоотверждения олигомера увеличивают твердость и стойкость к действию растворителей олигомерного связующего, однако приводят к снижению ударной прочности и адгезии покрытий на их основе.

Так, на схемах представлены основные реакции, протекающие при самоотверждении МФО:



Взаимоотверждению (гетероконденсации) смол в меламиноалкидных композициях способствуют применение связующих с высоким гидроксильным числом и низкие температуры. При этом желательно использовать МФО со средней реакционной способностью. Это приводит к получению эластичных, химически стойких и атмосферостойких композиционных материалов. Так, в сочетании с алкидами аминосмолы при горячей обработке отверждаются за счет взаимодействия гидроксильных и карбоксильных групп алкидной смолы с метилольными или метилолэфирными группами МФО по следующим схемам:



Кроме того, возможно также протекание окислительной полимеризации алкидных олигомеров, содержащих остатки ненасыщенных жирных кислот или растительных масел, что приводит к росту, разветвлению цепи и увеличению плотности молекулярной сетки, а соответственно, к возрастанию твердости и жесткости связующего в процессе его отверждения.

Лабораторная работа № 25 ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ КАРБАМИДА С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ

Цель работы – получить карбаминоформальдегидную смолу.

Исходные вещества: карбамид, 40%-ный раствор формалина, аммиачная вода (25%-ный раствор), этиловый спирт.

Оборудование и посуда: трехгорлая колба вместимостью 250 мл с обратным холодильником, мешалкой, термометром, водяная баня, индикаторная бумага, фарфоровая чашка, вакуум-сушильный шкаф, бумажный фильтр.

Порядок выполнения работы

В трехгорлую колбу с мешалкой и обратным холодильником помещают 106 г формалина, добавляют 2,6 г аммиачной воды и нагревают на водяной бане на протяжении 30 мин при 50°C. Горячий раствор фильтруют, когда он помутнел, через бумажный фильтр и проверяют рН. Когда рН ниже 7,6–7,8, то приливают по каплям аммиачную воду. Затем к фильтрату добавляют 15 г карбамида, нагревают смесь в течение 30 мин при 80°C, а затем в колбу приливают 10 мл спирта и вносят еще 15 г карбамида. Смесь нагревают при 80°C до рН 4,5 (примерно 3 ч). Продукт конденсации представляет собой жидкий прозрачный сироп. Его переносят в фарфоровую чашку и упаривают в вакуум-сушильном шкафу при температуре 70–80°C и остаточном давлении 70–100 мм рт. ст. до концентрации густого сиропа.

Полимер отверждается при постоянной температуре на протяжении 5–8 сут.

Задание

1. Написать химические реакции при проведении процесса в зависимости от рН среды и реакции отверждения.
2. Определить количество сухого остатка в смоле.

Лабораторная работа № 26 СИНТЕЗ МЕЛАМИНОФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ БУТИЛОВЫМ СПИРТОМ

Цель работы – синтезировать меламиноформальдегидный олигомер и модифицировать его бутиловым спиртом.

Исходные вещества: меламин, формальдегид, бутиловый спирт, фталевый ангидрид, гидроксид натрия, гидроксилламин гидрохлорида, ксилол, формалин, этиловый спирт, дистиллированная вода.

Оборудование и посуда: трехгорлая колба, обратный холодильник, термометр, мешалка с гидрозатвором, электрическая плитка,

конические колбы на 250 мл, вискозиметр ВЗ-246, секундомер, штатив с пробирками, делительная воронка, рН-метр, стакан, пипетка.

Порядок выполнения работы

В колбу помещают формалин, нейтрализуют его 0,5 н. раствором гидроксида натрия до $\text{pH} > 7$ и подогревают содержимое колбы до 80°C . Затем включают механическую мешалку, постепенно добавляют меламина и проводят процесс поликонденсации до вступления в реакцию 60% формальдегида, предусмотренного рецептурой. Далее постепенно вносят предварительно подогретый до $70\text{--}80^\circ\text{C}$ раствор фталевого ангидрида в бутиловом спирте и нагревают содержимое колбы до $85\text{--}90^\circ\text{C}$. При этой температуре проводят процесс поликонденсации до расслоения продукта, после чего его охлаждают и переносят в делительную воронку. Здесь отделяют водный слой от слоя олигомера и промывают олигомер водой, подогретой до $40\text{--}50^\circ\text{C}$. Полученный раствор переносят в прибор для перегонки под вакуумом и отгоняют сначала воду при остаточном давлении $40\text{--}80$ мм рт. ст. и температуре 60°C . Контроль на полноту отгонки воды осуществляют по отсутствию помутнения при смешении пробы дистиллята с ксилолом. Затем отгоняют бутиловый спирт при том же остаточном давлении и температуре 80°C до получения раствора олигомера с вязкостью $30\text{--}55$ с (по ВЗ-4).

Определение массовой доли свободного формальдегида проводят, используя рН-метр со стеклянным и проточным хлорсеребряным электродами.

Стакан с раствором смолы или лака устанавливают на магнитную мешалку, электроды приблизительно наполовину погружают в раствор и при непрерывном перемешивании доводят рН раствора до 3,5, затем добавляют пипеткой 10 см^3 раствора гидроксиламина гидрохлорида или сернокислого гидроксиламина концентрацией 1 моль/дм^3 .

Одновременно проводят контрольный опыт: рН растворителя пробы (смесь 20 см^3 этилового спирта и 40 или 60 см^3 дистиллированной воды) доводят до 3,5, затем пипеткой вносят к растворителю 10 см^3 раствора гидроксиламина гидрохлорида или сернокислого гидроксиламина концентрацией 1 моль/дм^3 и через 10 мин измеряют рН полученной контрольной пробы.

Титруют пробу испытуемой смолы или лака раствором гидроксида натрия концентрацией $0,1\text{ моль/дм}^3$ до получения значения рН контрольной пробы.

Массовую долю свободного формальдегида в смоле или лаке x , %, вычисляют по формуле

$$x = \frac{V \cdot 0,003 \cdot 100}{g},$$

где V – объем раствора гидроксида натрия концентрацией точно 0,1 моль/дм³, израсходованного на титрование, см³; 0,003 – масса формальдегида, соответствующая 1 см³ раствора гидроксида натрия концентрацией точно 0,1 моль/дм³ либо 1 см³ раствора гидроксилamina гидрохлорида или сернокислого гидроксилamina концентрацией точно 0,1 моль/дм³, г; g – масса пробы испытуемой смолы или лака, г.

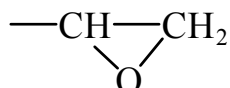
За результат испытания принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений.

Задание

1. Написать схему реакции образования олигомера.
2. Определить сухой остаток полученного раствора олигомера.
3. Проверить совместимость раствора, олигомера с ксилолом (1 : 1) и ксилольным раствором невысыхающего глифталевого полиэфира, модифицированного касторовым маслом (1 : 1).
4. Определить содержание свободного формальдегида в олигомере.

ЭПОКСИДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

К эпоксидным олигомерам (смолам) относят соединения, содержащие более одной эпоксидной (этиленоксидной, глицидиловой) группы:

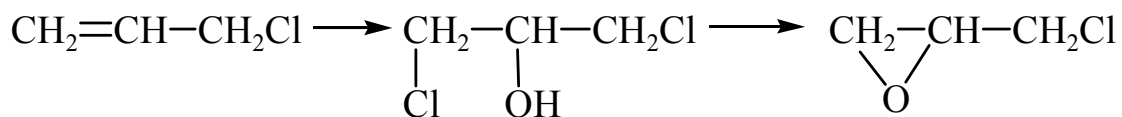


Благодаря высокой реакционной способности эпоксидные группы взаимодействуют со многими полифункциональными соединениями с образованием полимеров пространственного строения.

Класс эпоксидных соединений весьма широк, однако в промышленности в качестве основного связующего клеев, лакокрасочных и других материалов нашли применение главным образом продукты взаимодействия различных диолов (дифенолов, диоксибензолов) и полифенолов с эпихлоргидрином. Это олигомерные продукты со средними молекулярными массами от 300 до 4000. Среди них доминирующее положение занимают диановые смолы.

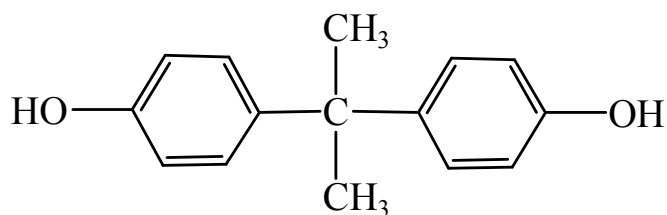
Основным сырьем для производства диановых смол являются эпихлоргидрин и 4,4'-дигидроксидифенилпропан (диан).

Эпихлоргидрин (3-хлор-1,2-эпоксипропан) представляет собой бесцветную жидкость с запахом хлороформа, которая кипит при 110°C, имеет плотность 1,1807 г/см³. Получают его из аллилхлорида по хлоргидринному методу:



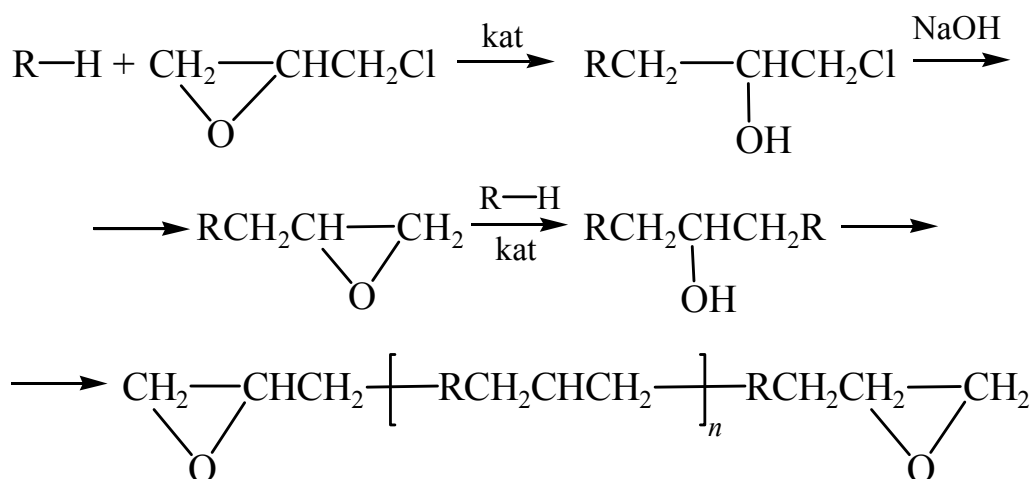
Молекула эпихлоргидрина содержит две активные группировки – эпоксидную и связь С–Cl. Химические превращения эпоксидов определяются тем, что в молекуле имеются полярные связи С–О и атом кислорода с неподеленными парами электронов. Связь С–О в эпоксидах разрывается легко, особенно в условиях кислотного катализа.

4,4'-Дигидроксидифенилпропан (диан) представляет собой кристаллическое вещество с температурой плавления 156–157°C:



Его получают из фенола и ацетона в присутствии кислого катализатора.

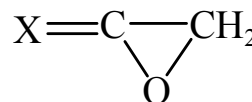
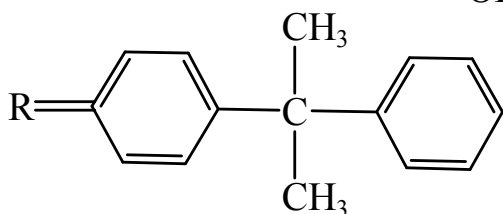
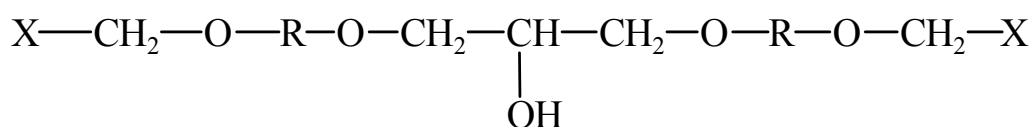
Эпихлоргидрин взаимодействует по эпоксидной группе с активным атомом водорода. Образующийся хлоргидрин под действием основания подвергается дегидрохлорированию с образованием новой эпоксидной группы в глицидиловом производном, которая реагирует с активным атомом водорода другой молекулы и т. д.; при дегидрохлорировании HCl связывается основанием (например, NaOH, давая в этом случае NaCl + H₂O):



В качестве катализатора используют основания, кислоты, соли металлов. Если реакцию проводят в присутствии кислот, то на концах молекул остаются хлоргидриновые группы; поэтому для осуществления дегидрохлорирования добавляют щелочь.

Молекулярная масса эпоксидиановых смол определяется соотношением исходных соединений. Из-за протекания побочных реакций (гидролиз эпихлоргидрина до глицерина и эпоксигрупп глицидиловых производных до α-гликолевых групп, изомеризация эпоксидных групп в карбонильные и взаимодействие первых с образующимися гидроксильными, образование концевых 1,3-хлоргидриновых групп, не замыкающихся в эпоксидный цикл) и вследствие обратимости дегидрохлорирования, обуславливающей наличие 1,2-хлоргидриновых групп, количество эпоксидных групп в молекуле эпоксидиановой (или эпоксидной) смолы всегда меньше теоретического.

Диановые смолы, получающиеся главным образом конденсацией 2,2'-ди-(*n*-оксифенил)-пропана (диана, бисфенола А) с эпихлоргидрином, имеют формулу



Строение молекул данных олигомеров обычно изменяют путем введения заместителей в фенильные ядра диана или его заменой на другой диол.

Эпоксидиановые смолы – вязкие жидкости или твердые хрупкие вещества от светло-желтого до коричневого цвета. Растворяются в толуоле, ксилоле, ацетоне, метилэтилкетоне, метилизобутилкетоне и их смесях со спиртами (например, бутиловым, этил- и бутилцеллозольвами, диацетоновым).

Эпоксидные смолы приобретают ценность в том случае, если их легко можно отвердить, т. е. из плавкого и растворимого состояния перевести в неплавкое и нерастворимое.

Различают три вида отверждения.

1. Отверждение, при котором решающую роль играют эпоксидные группы и которое можно осуществлять:

- при помощи катализаторов полимеризации, оказывающих ионизирующее действие, в особенности аминов, катализаторов Фриделя – Крафтса и других соединений, применяемых для полимеризации оксида этилена или пропилена;

- за счет полифункциональных соединений, вызывающих пространственное сшивание. Такими являются соединения, содержащие две или большее число групп, присоединяющихся к эпоксидной группе с раскрытием кольца, например поликарбоновые кислоты или их ангидриды, полиамины, полиамиды и полифенолы.

2. Отверждение, при котором эпоксидные группы хотя и играют важную роль, но полностью не определяют результат процесса. Отверждение этого типа можно осуществлять:

- содержащими метилольные группы продуктами конденсации формальдегида с фенолом, мочевиной, меламином и т. п.;

- продуктами конденсации анилина с формальдегидом.



В случае фенольных конденсатов с метилольными группами (резолов) реакция идет между эпоксидными группами и фенольными ОН-группами, а также между метилольными группами и фенильными ядрами. В случае аминсмор эпоксидные группы реагируют с метилольными группами, а также с еще имеющимися атомами водорода у азота. Для того чтобы две различные реакции (одновременное осуществление которых необходимо) могли проходить в достаточном объеме, следует точно рассчитать количественные соотношения компонентов. Если преимущественно протекает одна из реакций, то сшивание окажется неполным, и продукт не будет обладать оптимальными свойствами.

3. Отверждение, при котором эпоксидные группы имеют лишь ограниченное значение. В данном случае имеются в виду содержащие ОН-группы продукты для эпоксидных смол.

Эти продукты можно отверждать:

- после этерификации непредельными высшими жирными кислотами при формировании покрытия за счет поглощения кислорода воздуха (в присутствии нафтената кобальта) или при нагревании;
- с помощью добавления полиизоцианатов, реагирующих с гидроксильными группами.

Характер процессов отверждения является решающим для практического применения эпоксидных смол. Проведение отверждения с целью получения эпоксидных смол с определенными оптимальными свойствами не является таким простым процессом, как это кажется. На свойства конечного продукта влияют многие факторы:

- 1) свойства ускорителей полимеризации или полифункциональных соединений, вызывающих сшивание;
- 2) количество введенных соединений;
- 3) температура, при которой производится отверждение;
- 4) длительность процесса отверждения.

Катализаторы отверждения обычно вводят в количестве 2–10 мас. ч. на 100 мас. ч. эпоксидной смолы. Кроме того, катализаторы часто используют в качестве активирующих добавок (ускорителей) при отверждении диановых и других смол первичными аминами, ангидридами и т. п. В этом случае их концентрация составляет 0,05–1,50 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы.

К щелочным катализаторам относят третичные амины (являющиеся наиболее активными основаниями Льюиса), фенольные

основания Манниха и их соли, производные имидазола, а к кислотным – различные кислоты Льюиса.

Третичные амины применяют главным образом совместно с диановыми смолами в клеевых и лакокрасочных композициях, реже – в производстве литевых изделий и армированных пластиков.

В число наиболее употребляемых третичных аминов входят: триэтанолламин, бензилдиметиламин, α -метилбензилдиметиламин. Процесс отверждения может происходить на холоду и во влажной атмосфере. Наряду с этим третичные амины используют в качестве соотвердителя в смесях с первичными аминами, а также, как уже отмечалось выше, для ускорения отверждения ангидридами.

Сшивающими агентами являются: полиамины (алифатические, алициклические, ароматические, оксиалкилированные, аддукты аминов с эпоксидными смолами, полиаминоамиды, полиаминоимидазолины, дициандиаמיד), полиизоцианаты, ангидриды кислот, фенольные отвердители.

Эпоксидные смолы характеризуются следующими показателями:

– **эпоксидный эквивалент (или эквивалентная масса)** показывает, сколько граммов эпоксидной смолы эквивалентны одной эпоксидной группе. Таким образом, высокое значение эпоксидной эквивалентной массы означает низкое содержание эпоксидных групп. Для смол на основе бисфенола А

$$\text{Эпоксиэквивалент} = \frac{\text{Молярная масса}}{2};$$

– **эпоксидное число (ЭЧ)** характеризует число грамм-эквивалентов эпоксидных групп в 100 г эпоксидной смолы. Для смол на основе бисфенола А

$$\text{ЭЧ} = \frac{100}{\text{Молярная масса} / 2};$$

– **гидроксильная эквивалентная масса** показывает, сколько граммов эпоксидной смолы эквивалентны одной гидроксильной группе. Для смол на основе бисфенола А

$$\text{Гидроксильная эквивалентная масса} = \frac{\text{Молярная масса}}{n},$$

где n – число чередующихся звеньев цепи;

– **гидроксильное число (ГЧ)** характеризует число грамм-эквивалентов гидроксильных групп в 100 г эпоксидной смолы:

$$\text{ГЧ} = \frac{100}{\text{Гидроксильная эквивалентная масса}}.$$

Для смол на основе бисфенола А

$$\text{ГЧ} = \frac{100}{\text{Молярная масса} / n}.$$

Чаще всего эпоксидное и гидроксильное числа эпоксидных смол выражают в процентах.

В двухупаковочных композициях применяют в основном аминифункциональные отвердители. Их смешивают с основой (эпоксидной смолой) непосредственно перед использованием. Отверждение происходит за счет присоединения аминифункционального отвердителя к оксирановым группам эпоксидной смолы. Из-за стерических факторов первичные амины более активны, чем вторичные (третичные амины совсем не вступают в реакцию). Поэтому начальная стадия реакции отверждения протекает быстрее, чем завершающая.

Аминифункциональные отвердители характеризуются **аминой эквивалентной массой (NH-эквивалентной массой)** – количеством аминного отвердителя (в граммах), содержащего 1 моль активного водорода.

Для превращения 100 мас. ч. эпоксидной смолы стехиометрическое количество аминного отвердителя можно вычислить следующим образом:

$$\text{Количество отвердителя} = \text{ЭЧ} \cdot \text{NH-эквивалентная масса}.$$

Рассчитанное по этой формуле стехиометрическое количество аминифункционального отвердителя не всегда оптимально. Как правило, на практике берут 10–20%-ный избыток отвердителя по отношению к расчетному. Это ускоряет отверждение и придает полимеру лучшие свойства.

При применении смесей различных эпоксидных смол или отвердителей следует вычислять среднюю эквивалентную массу смеси на основании следующего уравнения:

$$\text{Экв. масса (смеси)} = \frac{\text{Масса (смеси)}}{\frac{\text{Масса 1}}{\text{Экв. масса 1}} + \frac{\text{Масса 2}}{\text{Экв. масса 2}} + \dots + \frac{\text{Масса } n}{\text{Экв. масса } n}}.$$

Химическое строение эпоксидных полимеров определяется строением олигомеров и отвердителей, использованных для получения полимера, и, как правило, его можно считать известным, если в ходе отверждения не протекает большое число побочных реакций.

Эпоксидные смолы обладают прекрасной адгезией, эластичностью, твердостью, прочностью, светостойкостью, диэлектрическими свойствами, не имеют запаха; поэтому за немногие годы своего существования они нашли разнообразное применение. Потребление эпоксидных смол неуклонно растет.

По своему значению области использования эпоксидных смол можно расположить в следующем порядке:

- 1) лаки и краски;
- 2) клеи для различных материалов;
- 3) заливочные и прессуемые смолы;
- 4) слоистые материалы;
- 5) стабилизаторы;
- 6) другие области применения.

Лабораторная работа № 27

ПОЛУЧЕНИЕ КЛЕЯ ГОРЯЧЕГО ОТВЕРЖДЕНИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭПОКСИДА И МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА

Цель работы – получить клей горячего отверждения на основе полиэпоксида и малеинового ангидрида, написать уравнения химических реакций процесса отверждения.

Исходные вещества: жидкий эпоксидный полимер (эпоксидное число 20–27), малеиновый ангидрид.

Оборудование и посуда: фарфоровый шпатель, термостат, водяная баня, пластины из дюралюминия для исследований, пресс с обогреваемыми плитами, фарфоровая ступка.

Порядок выполнения работы

Жидкий эпоксидный полимер (25 г) и малеиновый ангидрид (7,5 г) смешивают и растирают в фарфоровой ступке, затем помещают на 30 мин в термостат, который нагрет до 70°C, и еще раз хорошо растирают, при этом вязкость смеси значительно снижается в сравнении



с вязкостью исходного полимера. Полученным клеем покрывают с помощью шпателя пластины для испытаний (нагретые до 60°C). Поверхности с нанесенным клеем соединяют под давлением 2–3 кг/см² в прессе между плитами, которые обогреваются при помощи электрообогрева, при 200°C на протяжении 1 ч.

Задание

Написать уравнения химических реакций процесса отверждения полиэпоксида и малеинового ангидрида.

Лабораторная работа № 28 ЭПОКСИДИРОВАНИЕ НОВОЛАЧНОЙ СМОЛЫ

Цель работы – модифицировать фенолоформальдегидную смолу новолачного типа методом эпоксидирования.

Исходные вещества: фенол, формалин, щавелевая кислота, эпихлоргидрин, полиэтиленполиамин, порофор (динитрил азодизомасляной кислоты), гидроксид натрия, фенолфталеин, амин.

Оборудование и посуда: трехгорлая колба вместимостью 250 мл, которая обеспечена термостатом, обратным холодильником и механической мешалкой, водяная баня, фарфоровая чашка, термостат на 250°C, стакан объемом 250 мл, термометр, стеклянная палочка, фарфоровая ступка, лист бумаги, прибор для перегонки с водяным паром, воронка Бюхнера, колба Бунзена.

Порядок выполнения работы

На первой стадии получают новолачную смолу. Для этого в колбу вносят рассчитанные количества 0,3 моль фенола, 0,18 моль 36–40%-ного формалина и щавелевой кислоты (1% от массы фенола), собирают прибор и при включенной мешалке нагревают смесь до 80°C. Через 40–60 мин смесь мутнеет и расслаивается, после чего ее дополнительно нагревают при слабом кипении в течение 30 мин. Затем выключают мешалку, отстаивают смесь на протяжении 20–30 мин для лучшего расслоения, сливают верхний слой и из смолы удаляют свободный фенол перегонкой с водяным паром.

После окончания перегонки водный слой сливают и смолу сушат при 50°C (остаточное давление 100 мм рт. ст.) до прекращения

отгонки воды. На последней стадии отгонки, когда конденсации дистиллята не наблюдается, температуру повышают до 90°C и горячую смолу выливают на жестяной противень или в фарфоровую чашку.

Затем проводят стадию эпокси́дирования новолачной смолы. Для этого в тщательно высушенную колбу помещают 8 г измельченной новолачной смолы и 35 г эпихлоргидрина, собирают прибор и при включенной мешалке нагревают смесь до 55–60°C. Через 30 мин после достижения указанной температуры при работающей мешалке через боковой тубус загружают 4 г сухого гидроксида натрия (три равными порциями) и поднимают температуру до 75°C. Реакцию конденсации проводят при данной температуре в течение 2 ч, а затем нейтрализуют реакционную смесь путем подачи в колбу углекислого газа (на протяжении 30 мин). Окончание нейтрализации определяют по пробе водной вытяжки смолы с фенолфталеином.

После этого в реакционную смесь добавляют 7 г эпихлоргидрина и отделяют раствор смолы в эпихлоргидрине фильтрованием смеси на воронке Бюхнера.

Раствор смолы помещают в чистую колбу, добавляют 2 г сухого гидроксида натрия и проводят дегидрохлорирование смолы при перемешивании нагретой смеси (60–65°C) в течение 1 ч. Затем смолу отмывают водой до отрицательной реакции на ионы хлора и отгоняют избыток эпихлоргидрина при остаточном давлении 600 мм рт. ст., постепенно повышая температуру перегонки от 90 до 120°C.

Пенопласты на основе эпоксидных смол получают по следующей рецептуре (мас. ч.): эпоксидная смола : полиэтиленполиамин : порофор (динитрил азодиизомасляной кислоты) = 100 : 11 : 9.

Эпоксидную смолу и порофор перемешивают в фарфоровой чашке при 60–70°C на протяжении 10 мин и добавляют к смеси амин. Смесь быстро выливают в выложенную бумагой форму (металлический противень, фарфоровая чашка) и выдерживают в термостате при 55°C в течение 2 ч, а затем при 120°C на протяжении 30 мин.

Задание

Написать предположительные реакции, протекающие при эпокси́дировании новолачной смолы.

Лабораторная работа № 29
ПОЛУЧЕНИЕ ЛИТЬЕВОГО КОМПАУНДА
НА ОСНОВЕ НАПОЛНЕННОГО ПОЛИЭПОКСИДА

Цель работы – получить литевой компаунд с температурой размягчения 40–60°C.

Исходные вещества: полиэпоксид, кварцевая мука, фталевый ангидрид, дибутилфталат, кремнийорганическая жидкость.

Оборудование и посуда: фарфоровая чашка на 250 мл, фарфоровый шпатель, термостат, форма для отверждения.

Порядок выполнения работы

Полиэпоксид (10 г) и дибутилфталат (1,5 г) нагревают в фарфоровой чашке, которая помещена в термостат, до 110–120°C, затем чашку вынимают и к горячему расплаву добавляют отвердитель – фталевый ангидрид (3,5 г) и кварцевую муку (25 г). Расплав размешивают фарфоровым шпателем и выливают в форму, которая смазана кремнийорганической жидкостью. Отверждение проводят в термостате при 200°C на протяжении 1 ч.

Задание

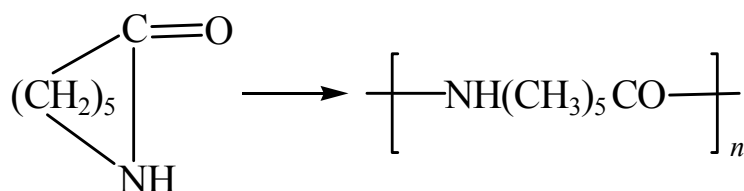
1. Написать реакции отверждения, протекающие при формировании литьевого компаунда.
2. Рассчитать мольное соотношение полиэпоксидов и фталевых ангидридов.

ПОЛИАМИДЫ

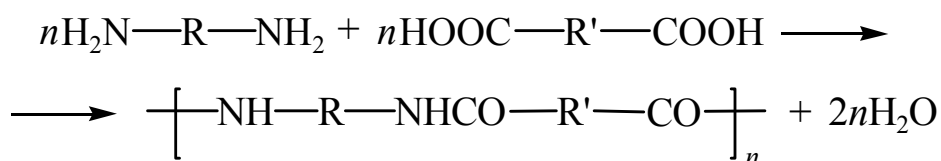
Полиамиды относятся к гетероцепным полимерам, содержащим в цепи макромолекулы повторяющиеся амидные группы –CO–NH–.

Полиамиды занимают первое место в мире по объему производства среди конструкционных термопластов. Материалы на их основе применяют в электротехнике, машино-, приборостроении, производстве потребительских товаров. Полиамиды получают:

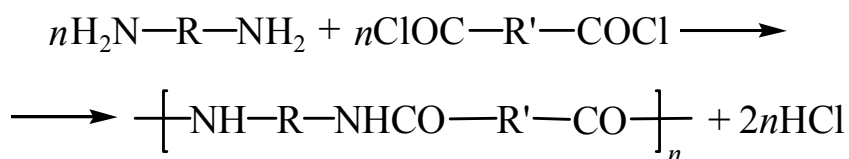
– полимеризацией лактамов аминокислот:



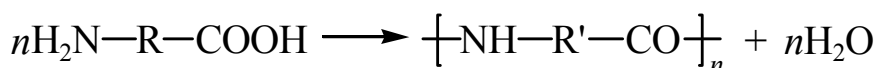
– поликонденсацией диаминов с дикарбоновыми кислотами:



– поликонденсацией диаминов с хлорангидридами дикарбоновых кислот:



– гомополиконденсацией ω-аминокислот:



В основе названий полиамидов лежат цифровые обозначения, которые отражают химическое строение полимера.

Так, например, для алифатических полиамидов после слова «полиамид» используется одна или две цифры. В случае, если полиамид получен из одного мономера – аминокислоты или лактама, ставится одна цифра, которая соответствует числу углеродных атомов в мономере. Если же полиамид получен поликонденсацией

диамин с дикарбоновой кислотой или ее производными, ставится двух- или трехзначное число. Причем цифра (или цифры) до запятой обозначает число атомов углерода в diamине, а цифра после запятой – число атомов углерода в дикарбоновой кислоте или ее производных. Например, полиамид 6 называют поли-ε-капроамидом, а полиамид 6,8 – полигексаметиленсебацинамидом.

В ароматических полиамидах звено циклического диамин или дикарбоновой кислоты обозначают первой буквой названия исходных мономеров. Например, марка «полиамид 6,Т» означает, что полимер получен поликонденсацией гексаметилендиамина и терефталевой кислоты.

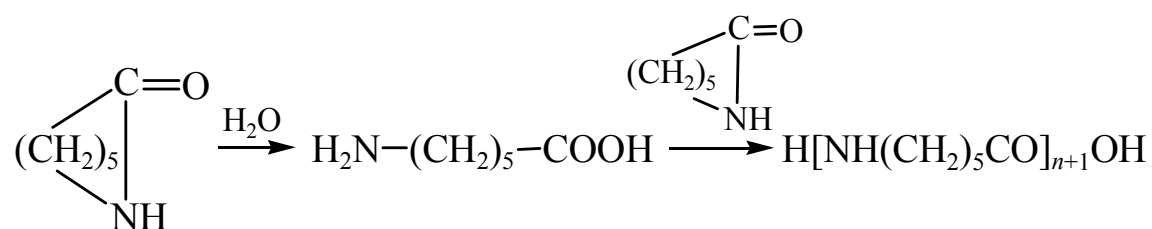
Наименования сополимеров полиамидов основаны на названии отдельных фрагментов полимеров с указанием в скобках их содержания в процентах. Первым называют полиамид, которого в сополимере больше. Например, название «полиамид 6,10/6,6 (65:35)» означает, что сополимер состоит из 65% полиамида 6,10 и 35% полиамида 6,6.

Наиболее широкое промышленное значение имеют:

- 1) поли-ε-капроамид, или полиамид 6 (капрон, найлон 6);
- 2) полигексаметиленадипамид, или полиамид 6,6 (анид, найлон 6,6);
- 3) полигексаметиленсебацинамид, или полиамид 6,8;
- 4) поли-ω-додеканамид, или полиамид 12 (найлон 12);
- 5) поли-м-фениленизофталамид (фенилон);
- 6) сополимеры полиамидов (полиамиды П-54, П-548, П-68, П-54/10, П-54/21 и др.).

Поли-ε-капроамид (полиамид 6, капрон, найлон 6) получают полимеризацией ε-капролактама. Процесс протекает с раскрытием цикла под действием воды, спиртов, кислот, оснований и других веществ. Если полимеризация происходит в присутствии воды, то этот процесс называется *гидролитической полимеризацией*. Однако катализатором при этом в действительности является ε-аминокапроновая кислота. Она образуется в процессе гидролиза лактама. Под действием же щелочных катализаторов протекает *анионная полимеризация* ε-капролактама.

Схема гидролитической полимеризации ε-капролактама приведена ниже:



Гидролиз ϵ -капролактама до ϵ -аминокапроновой кислоты – наиболее медленная реакция. Она лимитирует общую скорость процесса. В этой связи полимеризацию ϵ -капролактама проводят в присутствии уже готовой ϵ -аминокапроновой кислоты или под действием продукта взаимодействия эквимольных количеств адипиновой кислоты и гексаметилендиамина (соль АГ).

С повышением температуры скорость гидролитической полимеризации ϵ -капролактама увеличивается, но при этом уменьшается молекулярная масса образующегося полиамида. Поэтому для получения необходимой молекулярной массы полимера при достаточной скорости реакции подбирают оптимальную температуру проведения процесса полимеризации. Установлено, что оптимум температуры для гидролитической полимеризации ϵ -капролактама находится в пределах 220–300°C.

Следует принимать во внимание то, что процесс гидролитической полимеризации ϵ -капролактама равновесный, и в образующемся полиамиде всегда остается некоторое количество мономера и олигомеров. Состояние равновесия, как известно, зависит от температуры реакции. В связи с этим, выбирая рабочую температуру, необходимо учитывать сразу все зависящие от нее параметры: скорость реакции, молекулярную массу полимера и содержание мономера в полимере.

Мономер и олигомеры, содержащиеся в образовавшемся полиамиде, ухудшают его эксплуатационные свойства. Во избежание этого полимер отмывают горячей водой или вакуумируют для удаления мономера и наиболее низкомолекулярных олигомеров.

Гидролитическую полимеризацию ϵ -капролактама осуществляют при температурах, превышающих температуру плавления образующегося полимера. Расплавленный полиамид активно окисляется кислородом воздуха, поэтому полимеризацию проводят в инертной атмосфере, используя азот высокой степени очистки. Расплавы полиамида перекачивают из аппарата в аппарат также с помощью азота.

Полиамид, образующийся в результате гидролитической полимеризации ϵ -капролактама, содержит свободные концевые карбоксильные и аминогруппы и склонен к деструктивным реакциям ацидолиза и аминолиза. Для термостабилизации полиамида 6 концевые группы его макромолекул блокируют введением в реакционную смесь монофункциональных веществ (кислоты, спирты, амины),

реагирующих с концевыми группами. Таким образом ограничиваются возможности полимера вступать в дальнейшие реакции. Наиболее часто в качестве стабилизатора применяют уксусную кислоту как один из наиболее доступных реагентов.

Анионную полимеризацию ϵ -капролактама с высокой скоростью можно проводить в растворе или в расплаве при 160–220°C в присутствии каталитической системы (натриевая соль ϵ -капролактама и активатор). В качестве активатора вводят ациламиды, изоцианаты и другие соединения. В промышленности в качестве каталитической системы используют натриевую соль ϵ -капролактама и N-ацетилкапролактама. Натриевую соль ϵ -капролактама получают с добавлением щелочи при последующей тщательной отгонке воды. Процесс протекает за 1,0–1,5 ч при температуре даже ниже температуры плавления полимера с выходом 97–98%. Так получают полимер капролит (или капролон).

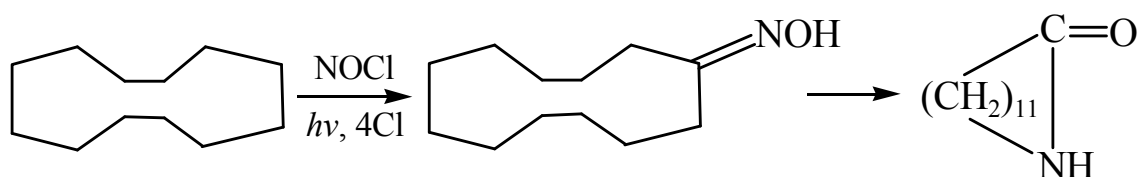
В качестве сырья для производства **полиамида 6,6 (анид, найлон 6,6)** применяют адипиновую кислоту и гексаметилендиамин.

Для получения полиамида высокой молекулярной массы из дикарбоновых кислот и диаминов необходимо соблюдение эквимольного соотношения реагирующих веществ. Наиболее приемлемо для этого использовать в технологическом процессе соли адипиновой кислоты и гексаметилендиамина (соль АГ).

Получение соли АГ может быть выделено в отдельный процесс, совмещено с непрерывным производством мономеров (в этом случае кислоту и диамин вводят не раздельно, а сразу готовят из них соль) или включено в непрерывный процесс производства полиамида 6,6.

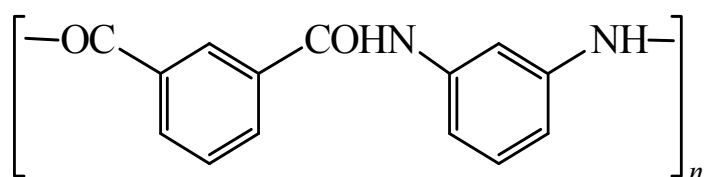
Поли- ω -додеканамид (полиамид 12, найлон 12), обладая характерными для полиамидов (полиамид 6, полиамид 6,6) физико-химическими свойствами, отличается от них более высокой гидрофобностью и эластичностью. Благодаря незначительному влагопоглощению полиамид 12 придает изделиям на его основе стабильность и деформационную стойкость в средах с различной влажностью.

Сырьем для получения полиамида 12 является ω -додекалактама. Наиболее перспективным считается способ получения ω -додекалактама, основанный на фотохимическом нитрозировании циклододекана нитрозилхлоридом:



Полимеризация ω -додекалактама и технологическое оформление процесса получения полиамида 12 аналогичны процессу синтеза полиамида 6. Полимеризацию проводят в присутствии каталитических количеств органических и неорганических кислот при 270–320°C. Полимер можно получать также методом щелочной, гидролитической и активированной анионной полимеризации ω -додекалактама.

Поли-*m*-фениленизофталамид (фенилон) представляет собой продукт поликонденсации *m*-фенилендиамина и хлорангидрида изофталевой кислоты:



Для фенилона характерны высокие температуры стеклования и плавления. Полимер обладает стойкостью к длительному тепловому (при 220–250°C) и атмосферному старению, повышенной радиационной и химической стойкостью и рядом других ценных свойств, что позволяет использовать его для изготовления деталей конструкционного назначения и узлов, подвергающихся жестким режимам эксплуатации.

Сырьем для производства фенилона служит хлорангидрид изофталевой кислоты и *m*-фенилендиамин или смесь *m*- и *n*-фенилендиаминов.

Метод синтеза полиамидов межфазной поликонденсацией путем взаимодействия диаминов с хлорангидридами дикарбоновых кислот является примером неравновесной поликонденсации, которая характеризуется высокими скоростями превращения исходных веществ. Существенное влияние на выход и свойства полимера оказывают температура, продолжительность реакции, соотношения исходных веществ, их концентрация, природа эмульгаторов и др. Обычно эту реакцию проводят при относительно низких температурах вследствие того, что повышение температуры вызывает уменьшение молекулярной массы полимера. Высокие скорости взаимодействия реагентов позволяют получать полимер за очень короткий промежуток времени (1–10 мин). Следует отметить, что значительную роль в технологии играет скорость перемешивания реакционной системы: с увеличением интенсивности перемешивания

возрастают выход и молекулярная масса образующегося полимера. В связи с тем, что выделяющийся в ходе поликонденсации хлористый водород может вызывать обрывы растущих цепей макромолекул при синтезе, а также приводить к их деструкции в процессе переработки и эксплуатации получаемых изделий, его необходимо связывать или удалять из реакционной системы.

Для получения ароматических полиамидов наибольшее значение имеет поликонденсация в растворе, в эмульсии и на границе раздела двух жидких фаз (межфазная поликонденсация). На практике фенилон получают поликонденсацией в эмульсии и в растворе.

Как известно, при эмульсионной поликонденсации на процесс образования полиамида значительное влияние оказывают *высаливатели* (хорошо растворимые в воде неорганические нейтральные соли, например, NaCl). Их применяют для увеличения коэффициента распределения диамина, а также для регулирования состава фаз двухфазной системы. Иногда высаливателем и акцептором может служить одно и то же соединение, например Na_2CO_3 .

При получении фенилона методом эмульсионной поликонденсации раствор хлорангидрида изофталевой кислоты смешивают с охлажденным до $5\text{--}10^\circ\text{C}$ водным содовым раствором *m*-фенилендиамин при энергичном перемешивании. Полимер образуется преимущественно в органической фазе эмульсии, а выделяющийся хлористый водород нейтрализуется в водной фазе. Далее полимер осаждают, отфильтровывают, промывают горячей водой, снова отфильтровывают и сушат при $100\text{--}110^\circ\text{C}$ под вакуумом. После просева получают фенилон в виде тонкодисперсного порошка.

При использовании метода получения фенилона в растворе твердый хлорангидрид изофталевой кислоты вводят в охлажденный до температуры от -10 до -15°C перемешиваемый раствор *m*-фенилендиамина в диметилацетамиде. Выделяющийся при поликонденсации хлористый водород реагирует с диметилацетамидом, образуя гидрохлорид диметилацетамида, который частично выпадает в осадок. Поликонденсация заканчивается через $40\text{--}60$ мин. В результате получают вязкий раствор фенилона в диметилацетамиде, содержащий $5\text{--}10\%$ хлористого водорода в виде гидрохлорида диметилацетамида. Такой раствор (фенилон-сырец) применяют без какой-либо дополнительной обработки для получения пленок, покрытий, лаков, композиционных материалов. Иногда раствор перед использованием подвергают нейтрализации, фильтрации, разбавлению,

что часто бывает проще и экономичнее, чем выделение полимера из сиропа и его повторное растворение.

Полиамиды перерабатывают в изделия различными методами. Наиболее распространенными из них являются литье под давлением, экструзия, центробежное литье.

Для получения высококачественных изделий необходима тщательная сушка полиамидов. Полиамиды высушивают обычно в вакуум-сушилках при 80–100°C в тонком слое до содержания влаги не более 0,1%.

Свойства и применение полиамидов. Молекулярная масса технических полиамидов колеблется в пределах 8000–25 000. По внешнему виду это твердые рогоподобные продукты от белого до светло-кремового цвета. Некоторые из них, преимущественно сополимеры, почти прозрачны. Температура плавления кристаллических алифатических полиамидов находится в пределах 180–280°C. С увеличением числа амидных групп в макромолекуле полиамида повышается температура его плавления, увеличивается жесткость и твердость. Полиамиды с нечетным числом метиленовых групп между амидными связями плавятся при более низкой температуре, чем полиамиды с четным числом метиленовых групп, на единицу меньшим данного нечетного.

Полиамиды отличаются высокой прочностью при ударных нагрузках и эластичностью, обладают способностью к холодной вытяжке, протекающей с образованием «шейки» и уменьшением диаметра образца полимера. В результате вытяжки длину волокна или пленки из полиамида можно увеличить в 4–6 раз.

Гомополиамиды хорошо растворяются только в сильнополярных растворителях, таких как концентрированные серная, соляная, азотная, муравьиная и некоторые другие кислоты, в фенолах, амидах; они не растворяются в воде, углеводородах, низших спиртах. Растворы щелочей разрушают полиамиды. При нагревании полиамидов на воздухе наблюдается их окислительная деструкция, резко увеличивающаяся под действием ультрафиолетовых лучей и солнечного света. В расплавленном состоянии при контакте с воздухом окисление происходит настолько быстро, что через несколько минут начинается потемнение расплава. Окисление полиамидов сопровождается резким ухудшением их физико-механических свойств.

Сочетание высокой механической прочности с хорошими антифрикционными и электроизоляционными свойствами, коррозионной



и химической стойкостью выдвинуло полиамиды в ряд важнейших конструкционных материалов. Из полиамидов изготавливают шестерни, вкладыши подшипников, втулки, ролики, муфты, ползуны, лопасти гребных винтов, вентиляторов, электроизоляционные детали, медицинские инструменты, волокна различного назначения.

Лабораторная работа № 30 ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНАДИПАМИДА И ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНСЕБАЦИНАМИДА

Цель работы – получить полиамид в расплаве.

Исходные вещества: гексаметилендиамин, адипиновая кислота, себациновая кислота, 70%-ный раствор этанола, инертный газ.

Оборудование и посуда: стаканы объемом 300 и 1000 мл, мерный цилиндр емкостью 500 мл, воронка Бюхнера с колбой Бунзена, пробирка для поликонденсации, фарфоровая чашка, баня со сплавом Вуда, термостат.

Порядок выполнения работы

Поликонденсацию дикарбоновых кислот с диаминами проводят в две стадии. Сначала получают соли дикарбоновых кислот с диаминами, например гексаметилендиамина с адипиновой кислотой (соль АГ) или себациновой (соль СГ), а затем осуществляют поликонденсацию этих солей.

Получение соли АГ (СГ) осуществляют в стакане емкостью 1000 мл. Для этого в 300 мл спирта растворяют 0,25 моль адипиновой (себациновой) кислоты и постепенно при перемешивании добавляют раствор 0,25 моль гексаметилендиамина в 100 мл 70%-ного спирта. Реакционная смесь при этом разогревается. Горячий раствор медленно охлаждают и выделившуюся при этом соль отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают спиртом и сушат в термостате при 60–70°C до постоянной массы.

Поликонденсация соли АГ (СГ). В четыре пробирки для поликонденсации (рис. 2) помещают по 10 г соли АГ (СГ). В три из них добавляют необходимое количество адипиновой (себациновой) кислоты (0,05; 0,075 и 0,1 моль на 1 моль соли АГ (СГ)) и перемешивают содержимое пробирок.

Конец трубки для ввода газа должен находиться выше уровня расплава на 10–15 мм. Выводную трубку для наблюдения за скоростью подачи газа соединяют с промывной склянкой, в которой находится вода. Скорость подачи газа составляет 3–4 пузырька в 1 с. Все пробирки помещают в баню и после удаления воздуха инертным газом нагревают в токе этого газа при 260–270°C в течение 4 ч. Полученные полиамиды выливают в фарфоровые чашки и исследуют. Полученные данные заносят в табл. 8–10.

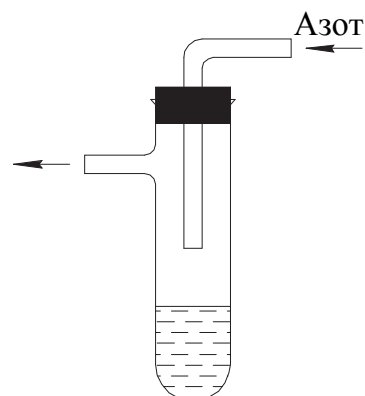


Рис. 2. Установка для получения полиамида

Таблица 8

Получение соли АГ

Загрузка адипиновой кислоты		Загрузка диаминa		Выход соли АГ		
моль	г	моль	г	моль	г	мас. % от мономеров

Таблица 9

Поликонденсация соли АГ

Загрузка адипиновой кислоты		Выход полиамида		Номер продукта
моль (на 1 моль соли АГ)	г	г	мас. %	
0				1
0,05				2
0,075				3
0,10				4

Таблица 10

Характеристика полученных продуктов

Номер продукта	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$[\eta]$	Молекулярная масса		Степень поликонденсации	
			по $[\eta]$	по концевым группам	по $[\eta]$	по концевым группам

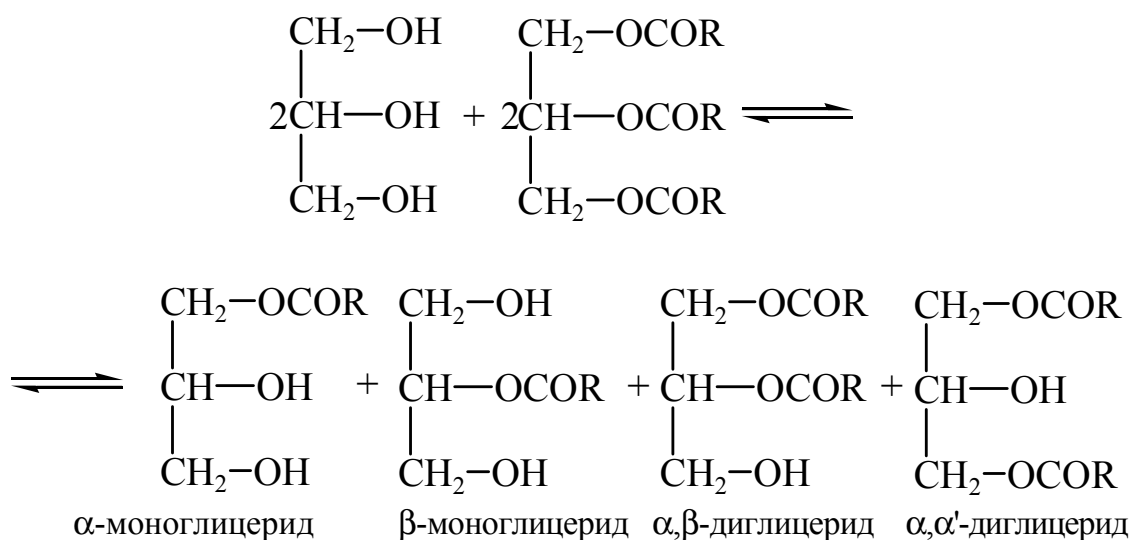


Задание

1. Написать реакции образования соли АГ (СГ) и полиамида.
2. Рассчитать выход соли АГ (СГ) (в граммах и массовых процентах от мономеров).
3. Определить температуру плавления соли АГ (СГ) и рН 1%-ного водного раствора соли.
4. Провести поликонденсацию соли АГ (СГ) без добавки и с добавкой адипиновой (себациновой) кислоты в количестве 0,05; 0,075 и 0,1 моль на 1 моль соли АГ (СГ).
5. Рассчитать выход полиамида (в граммах и массовых процентах) во всех опытах и его растворимость.
6. Определить характеристическую вязкость $[\eta]$ полученных полиамидов в крезоле.
7. Вычислить молекулярную массу полиамидов по концевым группам и по $[\eta]$.
8. Рассчитать степень поликонденсации и молекулярную массу полиамидов.

ПОЛИЭФИРЫ

Полиэфирные олигомеры и полимеры благодаря разнообразию исходных соединений составляют самую большую группу высокомолекулярных соединений, применяемых для изготовления различных материалов. Исходными компонентами для их получения чаще всего являются кислоты и их производные и гидроксилсодержащие соединения, например фталевый ангидрид, трех- и четырехатомные спирты (глицерин, пентаэритрит, триметилпропан), терефталевая кислота, диметиловый эфир терефталевой кислоты, этиленгликоль и др. В качестве модификаторов сложных насыщенных полиэфиров могут быть ненасыщенные жирные кислоты или растительные масла (триглицериды жирных кислот). При взаимодействии функциональных групп таких систем образуются олигомеры, называемые алкидами. Алкиды получают главным образом периодическим способом, проводя синтез в две стадии. На первой стадии осуществляют алкоголиз растительных масел многоатомными спиртами (например, глицерином) с образованием неполных эфиров многоатомных спиртов различной степени замещенности (моно- и диглицеридов):



Указанный процесс проводится при 240–260°C в инертной атмосфере в присутствии катализатора (Na₂CO₃). На второй стадии отмечается взаимодействие полученных продуктов с фталевым

ангидридом с образованием неполных кислых эфиров и с их последующей поликонденсацией. Скорость реакции поликонденсации зависит от состава алкоголизата. Смеси с высоким содержанием свободного глицерина и низким содержанием α -моноглицеридов имеют более высокую скорость поликонденсации по сравнению с составами, в которых алкоголиз прошел полнее (много α -моноглицеридов). Таким образом, при применении модифицированного маслами полиэфира для получения покрытий с требуемым комплексом свойств важно учитывать такие параметры пленкообразователей, как молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение, влияющие на реакционную способность, формирование надмолекулярных структур, реологические свойства растворов полимеров. Для лакокрасочных материалов растворного типа необходимы смолы, имеющие высокую молекулярную массу, низкое гидроксильное число (ниже 50 мг КОН/г) и кислотное число в интервале 3–30 мг КОН/г.

Особенностью алкидных олигомеров является многообразие функциональных групп в их составе, что позволяет проводить модификацию этих пленкообразователей различными физическими и химическими методами. Если в синтезе вместо фталевого ангидрида или при его частичной замене использовать неопределенную кислоту или ее производное, например малеиновый ангидрид, то получают так называемые полиэфирные смолы, растворяя синтезированный олигоэфир в мономере-растворителе, например в стироле, содержащем инициатор. Такие системы отверждаются даже при комнатных температурах. Скорость отверждения зависит от температурно-временных воздействий.

В процессе взаимодействия терефталевой кислоты с этиленгликолем при высоких температурах в присутствии катализаторов получают полиэтилентерефталат (ПЭТФ). Синтез ПЭТФ можно осуществить и при введении в качестве исходных мономеров диметилового эфира терефталевой кислоты и этиленгликоля. Таким образом, варьируя химическое строение исходных реагентов, изменяя температурно-временные режимы проведения процессов поликонденсации с применением соответствующих методов удаления низкомолекулярных соединений, выделяющихся при синтезе, можно целенаправленно регулировать свойства олигомеров и полимеров на их основе.

Лабораторная работа № 31
ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИЭФИРА
ИЗ ФТАЛЕВОГО АНГИДРИДА И ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Цель работы – получить насыщенный полиэфир из фталевого ангидрида и этиленгликоля.

Исходные вещества: фталевый ангидрид, этиленгликоль.

Оборудование и посуда: грушеподобная трехгорлая колба вместимостью 250 мл, термометр, механическая мешалка, электрическая плитка, стеклянная палочка, лист бумаги, жесткий лист.

Порядок выполнения работы

В грушеподобную трехгорлую колбу с термометром и механической мешалкой вместимостью 250 мл помещают 37 г фталевого ангидрида и 16 г этиленгликоля. Смесь нагревают до 130°C, помешивая стеклянной палочкой. В начале реакции важно следить за тем, чтобы не происходило повышение температуры больше чем на 130°C, поскольку при этом может увеличиться возгонка фталевого ангидрида, который будет оседать на более холодные части колбы. Через 1,0–1,5 ч смесь становится однородной и превращается в клейкий сироп, который не кристаллизуется. После этого температуру смеси повышают постепенно до 180°C и поддерживают на этом уровне до завершения реакции (приблизительно 4 ч). Сиропоподобная масса по мере дальнейшего нагревания начинает постепенно превращаться в вязкую смолу, которая при охлаждении затвердевает.

Окончание реакции определяют следующим образом. Примерно за час до завершения реакции через небольшой промежуток времени переносят стеклянной палочкой пробу расплава на лист бумаги и охлаждают. Когда взятая проба при охлаждении затвердевает, реакция считается завершённой. Нагревание останавливают, расплав в горячем состоянии выливают на жесткий лист и охлаждают.

Получается твердая смола, которая хорошо растворяется в органических растворителях и представляет собой смесь олигомеров сравнительно невысокой молекулярной массы с температурой каплепадения по Уббелюде 75–80°C.



Задание

1. Написать схему химических реакций процесса поликонденсации фталевого ангидрида и этиленгликоля.
2. Определить кислотное и эфирное числа полиэфира.

Лабораторная работа № 32 ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИЭФИРА ИЗ ФТАЛЕВОГО АНГИДРИДА И ПЕНТАЭРИТРИТА

Цель работы – получить полиэфир из фталевого ангидрида и пентаэритрита.

Исходные вещества: фталевый ангидрид, пентаэритрит.

Оборудование и посуда: фарфоровый стакан вместимостью 250 мл, асбестовая сетка, стеклянная палочка, электрическая плитка, лист фанеры.

Порядок выполнения работы

Смесь пентаэритрита (40,8 г) и фталевого ангидрида (44,4 г) помещают в стакан, ставят на асбестовую сетку и нагревают, постепенно повышая температуру до 180°C и непрерывно помешивая стеклянной палочкой. Смесь со временем превращается в однородную массу, а затем переходит в сироп, который не кристаллизуется.

Как только расплав станет твердым при охлаждении, нагревание останавливают, полимер в горячем состоянии выливают на лист фанеры и охлаждают. Получается твердый бесцветный продукт, который растворяется в ацетоне, спиртобензольной смеси и других органических растворителях, имеет температуру плавления по Уббелюде 80–90°C.

Продолжительным нагреванием при 180°C полимер можно перевести в неплавкое, нерастворимое состояние (аналогично глифталевым полиэфирам).

Задание

1. Написать химические реакции процесса поликонденсации фталевого ангидрида и пентаэритрита.
2. Получить лаковое покрытие на стеклянной подложке.

Лабораторная работа № 33 ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИЭФИРА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ЖИРНЫМИ КИСЛОТАМИ

Цель работы – получить полиэфир, а также лак на его основе, модифицировать полиэфир жирными кислотами.

Исходные вещества: фталевый ангидрид, глицерин, смесь ненасыщенных кислот льняного масла, толуол, бутилацетат, алкидная смола.

Оборудование и посуда: трехгорлая колба вместимостью 250 мл с механической мешалкой, обратным холодильником, трубкой для ввода инертного газа, термометром, ловушкой Дина-Старка, баня со сплавом Вуда, стеклянные пластины, термостат на 150°C для отверждения лакового покрытия, лист фанеры, вакуум-сушильный шкаф, аппликатор.

Порядок выполнения работы

В круглодонную трехгорлую колбу с механической мешалкой, обратным холодильником, ловушкой Дина-Старка, трубкой для ввода инертного газа, термометром помещают исходные компоненты – 27 г фталевого ангидрида, 15 г глицерина, 26 г смеси ненасыщенных кислот льняного масла. Смесь нагревают в бане, которая заполнена сплавом Вуда. После достижения 130°C температуру поднимают со скоростью 1°C в минуту до 235°C. При этой температуре полиэфир выдерживают 15 мин. Пробы отбирают через 5, 10, 15, 20, 30, 45 мин (отсчет ведут от начала сплавления) и определяют их кислотное число и растворимость в смеси толуола с бутилацетатом (1 : 1). При отборе пробы 2–3 капли смолоподобного продукта помещают на стеклянную пластинку для качественного определения его твердости, способности вытягиваться в нить.

Определяют также период гелеобразования при 280°C – срок, необходимый для перехода полиэфира в неплавкое состояние. Готовый полиэфир выливают на лист фанеры. Полученный полиэфир используют для производства лаковой пленки горячей сушки. Для этого 5 г полиэфира (алкидной смолы) растворяют в 5 г смеси растворителей: соотношение толуол : бутилацетат = 1 : 1 или 3 : 1. Полученным 50%-ным лаком покрывают стеклянные пластины с помощью аппликатора и сушат в шкафу при 150°C.

Задание

1. Написать реакции получения полиэфира, модифицированного жирными кислотами.
2. Определить кислотное число полученного полиэфира.

Лабораторная работа № 34 ПОЛУЧЕНИЕ ТОЩЕГО ГЛИФТАЛЕВОГО ПОЛИЭФИРА, МОДИФИЦИРОВАННОГО КАСТОРОВЫМ МАСЛОМ

Цель работы – получить полиэфир, модифицированный касторовым маслом.

Исходные вещества: фталевый ангидрид, касторовое масло (рицин), глицерин, карбонат натрия, инертный газ, меламиноформальдегидная смола, глифталевый лак, толуол, бутанол.

Оборудование и посуда: четырехгорлая колба вместимостью 250 мл с обратным холодильником, механической мешалкой, трубкой для ввода инертного газа, термометром, ловушкой Дина-Старка, электрическая плитка, водяная баня, стеклянная пластинка, круглодонная колба, часовое стекло.

Порядок выполнения работы

В четырехгорлую колбу с обратным холодильником, ловушкой Дина-Старка, трубкой для ввода инертного газа, термометром и механической мешалкой вносят 15 г касторового масла, 28 г глицерина и 0,3 г карбоната натрия. Нагревают смесь, перемешивают при 170–180°C до полного совмещения компонентов на протяжении 30 мин. Затем добавляют 15 г рицина и 42 г фталевого ангидрида. При перемешивании температуру постепенно поднимают до 200°C и выдерживают 20 мин. Контролируют совмещение пробой на стеклянной пластинке (при совмещении капля прозрачная). Затем реакционную смесь нагревают еще 50 мин при 240°C. Продукт реакции охлаждают до 130°C и разбавляют 100 мл толуола.

Определяют содержание сухого полиэфира в полученном лаке и время гелеобразования, а также совместимость его с меламиноформальдегидным полимером, который модифицирован бутиловым спиртом.

Для этого в круглодонную колбу емкостью 250 мл, снабженную обратным холодильником, загружают 20 г 50%-ного раствора

меламиноформальдегидной смолы в бутаноле и 50 г глифталевого лака. Колбу нагревают около 1 ч на водяной бане при 90–95°C, непрерывно перемешивая содержимое. Обогрев прекращают, как только контрольная проба, отобранная на часовое стекло, приобретает после охлаждения однородность и прозрачность. После этого связующее охлаждают и оставляют на сутки для стабилизации.

Задание

1. Написать реакции получения полиэфира, модифицированного касторовым маслом.
2. Определить эфирное число полученного полиэфира.

Лабораторная работа № 35 ПОЛУЧЕНИЕ ЖИРНОГО ГЛИФТАЛЕВОГО ПОЛИЭФИРА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ДЕГИДРАТИРОВАННЫМ КАСТОРОВЫМ МАСЛОМ

Цель работы – изучить технологию получения жирного глифталевого полиэфира, модифицированного дегидратированным касторовым маслом.

Исходные вещества: дегидратированное касторовое масло, глицерин, фталевый ангидрид, кальцинированная сода, инертный газ, ксилол, этиловый спирт.

Оборудование и посуда: трехгорлая стеклянная колба объемом 250 мл, обратный холодильник, ловушка Дина-Старка, ртутный термометр на 0–300°C, устройство подачи азота в колбу для создания подушки из инертного газа, механическая мешалка с гидрозатвором, электрическая плитка с терморегулятором.

Порядок выполнения работы

На первой стадии синтеза алкида проводится алкоголиз масла и глицерина. Для этого в колбу загружают 60 г дегидратированного касторового масла и 14,3 г глицерина, подсоединяют обратный холодильник и включают обогрев, мешалку и подачу инертного газа. Медленно нагревают реакционную смесь до 180°C и загружают при этой температуре катализатор алкоголиза – кальцинированную соду в количестве 0,1% от массы масла (0,06 г). Нагрев продолжают

до 245°C. При этой температуре реакционную смесь выдерживают 1,5–2,0 ч. При этом каждые 15–20 мин необходимо контролировать растворимость реакционной смеси в этиловом спирте, взятом в 10-кратном избытке по отношению к анализируемой пробе.

Параллельно следует контролировать время исчезновения разделения фаз масла и глицерина и время выдержки алкоголизата от этого момента, что определяет общую протяженность стадии алкоголиза, качественный состав алкоголизата, протяженность поликонденсации с фталевым ангидридом, а в конечном счете и свойства готового продукта. Наилучший комплекс физико-механических свойств достигается при выдержке алкоголизата не менее 10 мин. Выдержка более 20 мин увеличивает риск гелеобразования на высоких кислотных числах алкида.

По окончании алкоголиза медленно охлаждают смесь до 150–180°C при работающей мешалке, отключают подачу инертного газа, постепенно (в течение 20 мин) добавляют 25,7 г измельченного фталевого ангидрида и 2 г ксилола для азеотропной отгонки реакционной воды, подсоединяют обратный холодильник через ловушку Дина-Старка, снова включают подачу инертного газа и медленно нагревают смесь до $(210 \pm 5)^\circ\text{C}$.

Степень завершенности реакции определяют, измеряя кислотное число алкида, отбирая пробы каждые 15 мин. Время поликонденсации до кислотных чисел 15–25 мг NaOH/г может составлять от 90 до 360 мин. При достижении требуемого кислотного числа прекращают нагрев, выключают подачу инертного газа. Охлаждают готовый алкид до 120–130°C, при перемешивании добавляют 50–60% расчетного количества растворителей (ксилол) и тщательно перемешивают лак. После достижения однородности смеси переливают лак в тару для хранения и оставляют на отстаивание в течение не менее 12 ч.

Задание

1. Измерить вязкость лака по вискозиметру типа ВЗ-246.
2. Добавлением растворителей довести вязкость лака до 90–130 с.
3. Определить основные качественные показатели лака – кислотное и гидроксильное числа, массовую долю нелетучих веществ, твердость и ударную прочность лакового покрытия толщиной 20–30 мкм, нанесенного аппликатором, при условиях его отверждения – 135°C, 35 мин.

Лабораторная работа № 36
ПОЛУЧЕНИЕ ТОЩЕГО ГЛИФТАЛЕВОГО ПОЛИЭФИРА,
МОДИФИЦИРОВАННОГО КОКОСОВЫМ МАСЛОМ

Цель работы – изучить технологию получения тощего глифталевого полиэфира, модифицированного кокосовым маслом.

Исходные вещества: кокосовое масло, глицерин, инертный газ, кальцинированная сода, фталевый ангидрид, ксилол, этиловый спирт, сольвент, уайт-спирит, меламиноформальдегидная смола.

Оборудование и посуда: четырехгорлая стеклянная колба вместимостью 250 мл, обратный холодильник, ловушка Дина-Старка, термометр до 300°C, устройство подачи азота в колбу для создания подушки из инертного газа, механическая мешалка с гидрозатвором, электрическая плитка с терморегулятором.

Порядок выполнения работы

На первой стадии (при алкоголизе кокосового масла и глицерина) в колбу загружают 43,75 г кокосового масла и 27,5 г глицерина. Обратный холодильник подсоединяют непосредственно к колбе. Включают обогрев, мешалку и подачу инертного газа. Смесь нагревают до 180°C. При этой температуре в реакционную массу загружают катализатор алкоголиза – 0,0438 г кальцинированной соды. Нагрев продолжают до 245°C. При этой температуре смесь масла и глицерина выдерживают необходимое количество времени (до 2 ч), контролируя растворимость смеси в этиловом спирте, расслоение смеси и, при необходимости, производя отбор проб алкоголизата для определения гидроксильного числа.

Время исчезновения разделения фаз масла и глицерина и время выдержки алкоголизата от этого момента обуславливают общую протяженность стадии алкоголиза, качественный состав алкоголизата, продолжительность поликонденсации с фталевым ангидридом и свойства конечного продукта. Наилучший комплекс физико-механических свойств достигается при выдержке алкоголизата не менее 10 мин. Выдержка более 20 мин увеличивает риск гелеобразования на высоких кислотных числах алкида. При выдержке 30 мин уже при кислотном числе алкидного олигомера 20 мг NaOH/г происходит гелеобразование.

По окончании алкоголиза смесь охлаждают до 150–180°C, отключают подачу инертного газа и добавляют требуемое количество фталевого ангидрида (52,5 г) и ксилола (2,5 г). Обратный холодильник



подсоединяют через ловушку Дина-Старка, снова включают подачу инертного газа и нагрев смеси до 210°C.

Вторая стадия – поликонденсация фталевого ангидрида со смесью образующихся на первой стадии глицеридов проводится при 210°C. Выделяющуюся в ходе процесса воду собирают в ловушку Дина-Старка и удаляют, стараясь избежать возврата ее в реакционную массу. Степень завершенности реакции определяют, измеряя кислотное число алкида, отбирая пробы каждые 15 мин. Время поликонденсации до кислотных чисел 15–25 мг NaOH/г составляет от 90 до 360 мин.

При достижении требуемого кислотного числа прекращают нагрев, выключают подачу инертного газа. Охлаждают готовый алкид до 120–130°C, при перемешивании вводят 50–60% расчетного количества растворителей (общее количество растворителей составляет 16,7 г сольвента и 16,7 г уайт-спирита) и тщательно перемешивают лак. После охлаждения смеси до 50°C добавляют при перемешивании расчетное количество смолы К-421-02. После достижения однородности смеси переливают лак в тару для хранения и оставляют на отстаивание в течение не менее 12 ч.

Задание

1. Измерить вязкость лака по вискозиметру типа ВЗ-246.
2. За счет добавления растворителей довести вязкость лака до 90–130 с.
3. Определить основные качественные показатели лака – кислотное и гидроксильное числа, массовую долю нелетучих веществ, твердость и ударную прочность лакового покрытия толщиной 20–30 мкм, нанесенного аппликатором, при условиях его отверждения – 135°C, 35 мин.

Лабораторная работа № 37 ПОЛУЧЕНИЕ СОПОЛИМЕРА СМЕШАННОГО НЕНАСЫЩЕННОГО ПОЛИЭФИРА СО СТИРОЛОМ И ЛИТОГО ИЗДЕЛИЯ НА ЕГО ОСНОВЕ

Цель работы – получить сополимер смешанного ненасыщенного полиэфира со стиролом и литое изделие на его основе.

Исходные вещества: этиленгликоль, малеиновый ангидрид, фталевый ангидрид, стирол (50 г на 100 г полиэфира (включая

стирол, который затрачен на растворение инициатора и ускорителя)), гидрохинон (0,02% от массы полиэфира), касторовое масло или парафин, пероксид бензоила, диметиланилин, азот.

Оборудование и посуда: четырехгорлая колба, обратный холодильник, механическая мешалка с герметичным гидрозатвором, термометр, ловушка Дина-Старка, трубка для ввода инертного газа, баня со сплавом Вуда или силиконовой жидкостью, конические колбы вместимостью 250 мл, форма, термостат.

Порядок выполнения работы

Этиленгликоль (57,2 г), малеиновый (65,66 г) и фталевый (48,44 г) ангидриды загружают в четырехгорлую колбу с обратным холодильником, ловушкой Дина-Старка, механической мешалкой с герметичным гидрозатвором, термометром и трубкой для ввода инертного газа. Включают мешалку, впускают через трубку азот, очищенный от кислорода, и постепенно нагревают колбу со смесью до 150–160°C в течение 1,5–2,0 ч на бане со сплавом Вуда или силиконовой жидкостью. Затем температуру поднимают до 180–190°C на протяжении 3–4 ч (со скоростью 10°C в час).

При этой температуре полиэфир выдерживают до значения кислотного числа 35–38 мг КОН/г. Кислотное число определяют, отбирая пробы каждые 10–15 мин. После охлаждения до 50–60°C в полимер добавляют стирол из расчета 50 г на 100 г полиэфира (считают, что выход полиэфира 85%), 0,02% гидрохинона от массы полиэфира и 0,077 г парафина или 2 г касторового масла. В полученный раствор полиэфира в стироле перед использованием последовательно вводят раствор пероксида бензоила (1,5 г на 100 г полиэфира в виде 10%-ного раствора в стироле) и раствор диметиланилина в стироле (3 г на 100 г полиэфира в виде 10%-ного раствора в стироле). Полученную массу заливают в формы (пробирки, тигли и т. д.) и отверждают при 20–50°C в термостате. После отверждения изделия вынимают из формы и подвергают испытаниям.

Задание

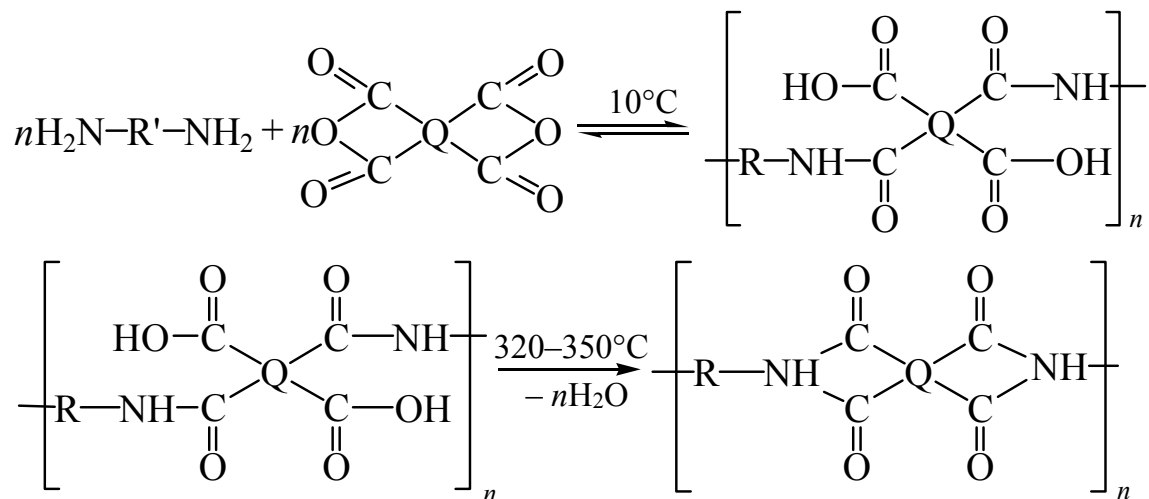
1. Написать уравнения реакций, протекающих при получении сополимера смешанного ненасыщенного полиэфира со стиролом.

2. Определить кислотное и иодное числа смешанного ненасыщенного полиэфира.

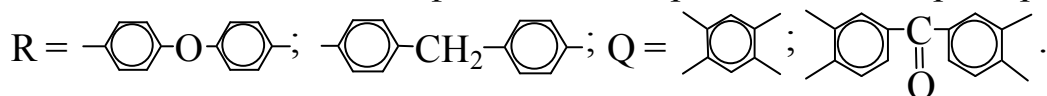
ПОЛИИМИДЫ

Полиимиды (ПИ) – это синтетические гетероциклоцепные полимеры, содержащие в основной цепи макромолекулы пятичленную циклическую имидную группу, как правило, конденсированную с бензольными ядрами или другими циклами, что обеспечивает жесткую структуру полимера. В зависимости от химического строения радикалов, входящих в элементарное звено полимерной цепи, ПИ могут быть алифатическими, алициклическими и ароматическими, а по структуре цепи – линейными или трехмерными.

Из всех известных способов синтеза ПИ наиболее распространенным и практически важным является метод двухстадийной поликонденсации диаминов с диангидами тетракарбоновых кислот. Согласно этому способу, сначала поликонденсацией диаминов с диангидами тетракарбоновых кислот в полярных апротонных растворителях (диметилформамид, диметилацетамид, метилпирролод, диметилсульфоксид) получают форполимер – полиамидокислоту (ПАК), а затем реакцией имидизации превращают ее в ПИ. Протекающие при двухстадийном синтезе химические процессы описываются следующими схемами:



где Q – четырехвалентный ароматический, циклоалифатический или алифатический радикал; R – двухвалентный ароматический или алифатический радикал. Например, где



Получаемая на первой стадии растворимая в апротонных амидных растворителях ПАК является гидролитически нестабильным соединением, склонным к гелеобразованию. Пленки, покрытия и другие изделия из ПАК практических свойств не имеют. Изделия необходимо подвергать циклодегидратации (имилизации), превращая ПАК в ПИ.

Имилизацию ПАК проводят химическим, термическим методами, сочетанием обоих этих способов, а также под воздействием лазерного излучения.

Высокотемпературную твердофазную циклизацию выполняют после нанесения форполимера на изделие, в котором он используется, поскольку при этом полимер, как правило, теряет растворимость в органических растворителях. Процесс широко применяется при производстве самонесущих (неадгезированных) ПИ пленок, при изготовлении электроизоляции в электротехнических изделиях, в микроэлектронике.

Для синтеза ПИ используют широкий круг исходных реагентов, что позволяет регулировать свойства получаемых полимеров. Для достижения максимального соответствия свойств ПИ требованиям конкретных областей их применения, наряду с варьированием строения диаминной и диангидридной компонент макромолекул, предназначен метод химической модификации серийно выпускаемых форполимеров различными агентами. В качестве модифицирующих агентов используют органические, неорганические вещества, элементоорганические соединения. Это могут быть реакционно-способные мономеры, олигомеры и полимеры.

Модифицирование ПИ может быть проведено как классическими методами приготовления композиций – смешением компонентов в растворах, ионной имплантацией металлов, так и другими методами.

Лабораторная работа № 38 ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИПИРОМЕЛЛИТАМИДОКИСЛОТЫ В РАСТВОРЕ С ПРЕВРАЩЕНИЕМ ЕЕ В ПОЛИИМИД

Цель работы – осуществить синтез полиамидокислоты с последующим превращением ее в полиимид.

Исходные вещества: диамины различного химического строения и пиромеллитовый диангидрид, диметилформамид, лед.

Оборудование и посуда: двухгорлая колба вместимостью 100 см³, механическая мешалка, термометр, стеклянная воронка, баня с охлаждающей смесью (лед + NaCl), циклизатор, баня со сплавом Вуда, трубка для подачи азота, стеклянная пластинка.

Порядок выполнения работы

В табл. 11 представлены соотношения мономеров и растворителя для получения 13%-ного раствора полиамидокислоты.

Таблица 11

Соотношение мономеров и растворителя для получения 13%-ного раствора полиамидокислоты (ПАК)

№ п/п	Диамин		Пиромеллитовый диангидрид, г	Диметилформамид, мл
	Название	Масса, г		
1	4,4'-Диаминодифенилоксид	1,00	1,09	14,8
2	4,4'-Диаминодифенилметан	0,99	1,09	14,7
3	<i>m</i> -Фенилендиамин	0,55	1,09	11,63

В двухгорлой колбе растворяют диамин с использованием примерно $\frac{1}{2}$ части предварительно высушенного и перегнанного диметилформамида. Пиромеллитовый диангидрид в реакционную массу вводят порциями (в течение 30–40 мин) при непрерывном перемешивании, поддерживая температуру реакционной смеси на уровне не более 10–15°C. При этом образуется вязкий раствор полиамидокислоты, который разбавляют оставшимся диметилформамидом. Измеряют характеристическую вязкость синтезированной ПАК.

Пленки ПАК с последующим их превращением в полиимид формируют методом полива из раствора на стеклянных подложках и сушат 15 мин при 100°C в вакууме или в инертной среде. Затем осуществляют стадию термической имидизации в циклизаторе при ступенчатом подъеме температуры от 100 до 320°C в вакууме или инертной атмосфере на протяжении 2,0–2,5 ч. Эта последняя стадия и является превращением ПАК в полиимид.

Задание

1. Написать реакцию получения полипиромеллитамидакислоты и превращения ее в полиимид.
2. Определить характеристическую вязкость полипиромеллитамидакислоты.

МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗОВ

Мономеры, используемые для синтеза полимеров, для достижения высокой степени превращения в реакциях полимеризации и поликонденсации должны иметь высокую степень чистоты. Основными методами очистки мономеров от примесей или ингибиторов являются атмосферная и вакуумная перегонка, перекристаллизация и возгонка.

Перегонка в вакууме

Значение вакуумной перегонки состоит прежде всего в том, что в вакууме температура кипения вещества ниже, чем при атмосферном давлении. Снижение температуры кипения позволяет перегонять без разложения такие вещества, которые при нормальном давлении разлагаются при температуре кипения. При вакуумной перегонке вещества в меньшей степени подвержены действию кислорода. Известно, что уменьшение внешнего давления вдвое понижает температуру кипения на 15–20°C, а уменьшение давления до 20 мм рт. ст. снижает температуру кипения вещества на 100–120°C. Однако при этом ухудшается эффективность разделения. Например, вещества, кипящие с разложением при 760 мм рт. ст., можно перегнать без разложения приблизительно при 160–210°C и 10 мм рт. ст., при 100–130°C и 0,01 мм рт. ст. и при 40–50°C и 0,0001 мм рт. ст.

Зависимость температуры кипения от давления для нескольких веществ, резко различающихся по упругости паров, изображена на рис. 3.

Снижение давления при перегонке сопровождается увеличением относительной летучести и тем самым улучшением разделения веществ. Наконец, перегонкой в вакууме иногда удается предотвратить образование азеотропных смесей.

Температуру кипения перегоняемого вещества при любом остаточном давлении определяют по номограмме (см. рис. 4 на с. 115).

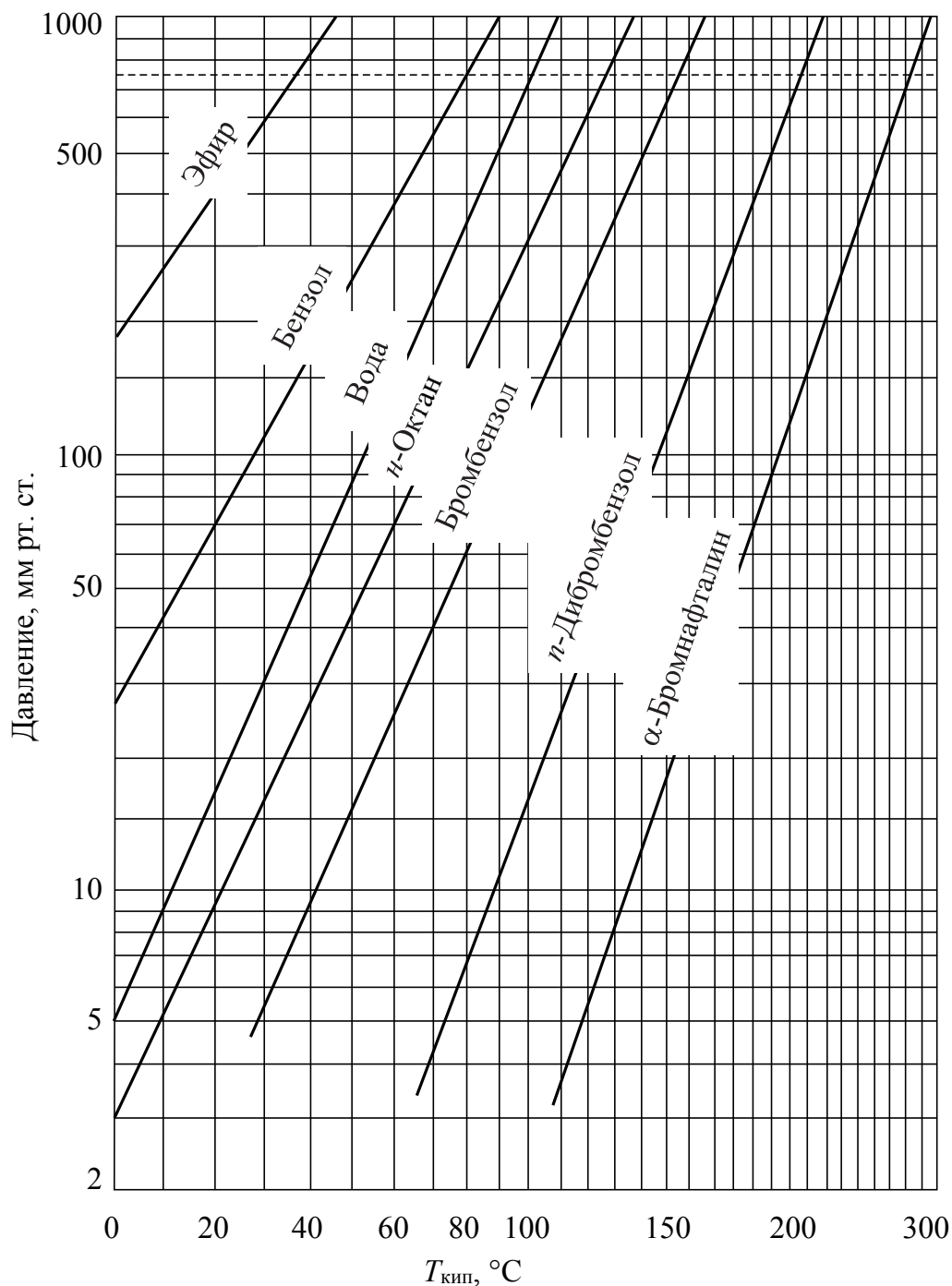


Рис. 3. Зависимость температуры кипения от давления

Так, например, если вещество имеет температуру кипения 270°C при атмосферном давлении, то при остаточном давлении 20 мм рт. ст. (пониженное давление, которое достигается с помощью водоструйного насоса) температура кипения его составит $\sim 195^{\circ}\text{C}$.

В отношении аппаратуры и методики проведения процесса вакуумная перегонка несколько отличается от перегонки при атмосферном давлении.

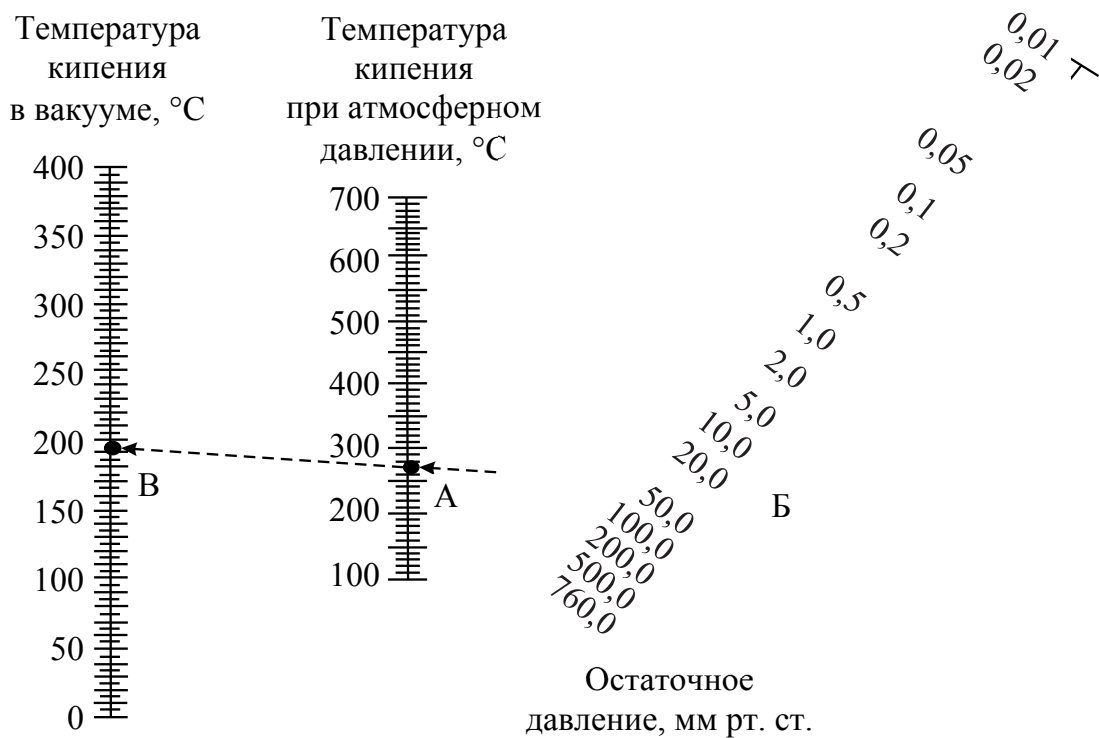


Рис. 4. Номограмма для определения температуры кипения веществ при различном давлении

Аппаратура для простой вакуумной перегонки. Пониженное давление в установках создается вакуум-насосом, водоструйным или ротационным масляным насосом. Простейшим из насосов является водоструйный, эффективность которого определяется скоростью тока воды в насосе и температурой воды. В зависимости от температуры воды водоструйный насос создает остаточное давление до 6–15 мм рт. ст., а ротационные масляные насосы дают разрежение до 0,05–0,01 мм рт. ст.

При простой вакуумной перегонке чаще всего применяют колбу Клайзена, имеющую круглую, а при меньших размерах аппаратуры – грушевидную форму (рис. 5). В прямое горло вставляют тонкооттянутый капилляр, в боковое горло – термометр, шарик которого должен находиться чуть-чуть ниже отводной трубки. Боковое горло колбы Клайзена препятствует перебрасыванию перегоняемой жидкости в приемник. Суженные горла колбы (рис. 5, б) уменьшают возможность контакта горячей перегоняемой жидкости с резиновыми пробками. Капилляр и термометр вставляют в такую колбу через кусочки резинового шланга, обеспечивающие герметичность.

На рис. 5, в изображена колба Клайзена с удлиненным боковым горлом, которое служит дефлегматором.

Без использования устройства, предотвращающего взрывное кипение, вакуумная перегонка значительных количеств жидкости не осуществима, так как при пониженном давлении кипение сопровождается сильными толчками в гораздо большей степени, чем при атмосферном давлении. Это происходит главным образом потому, что нижние слои жидкости, испытывающие относительно большое гидростатическое давление, перегреваются в гораздо большей степени, чем при перегонке при нормальном давлении.

Для предупреждения перегрева при вакуумной перегонке чаще всего применяют *капилляры*, почти касающиеся дна колбы. Эти капилляры пускают в вакууме постоянный поток мелких пузырьков воздуха или инертного газа, чем обеспечивается непрерывное перемешивание перегоняемой жидкости и равномерность кипения. При вакуумной перегонке с капилляром слишком большого диаметра нельзя добиться хорошего вакуума. Кроме того, слишком большое количество просасываемого воздуха отрицательно сказывается на перегоняемой жидкости.

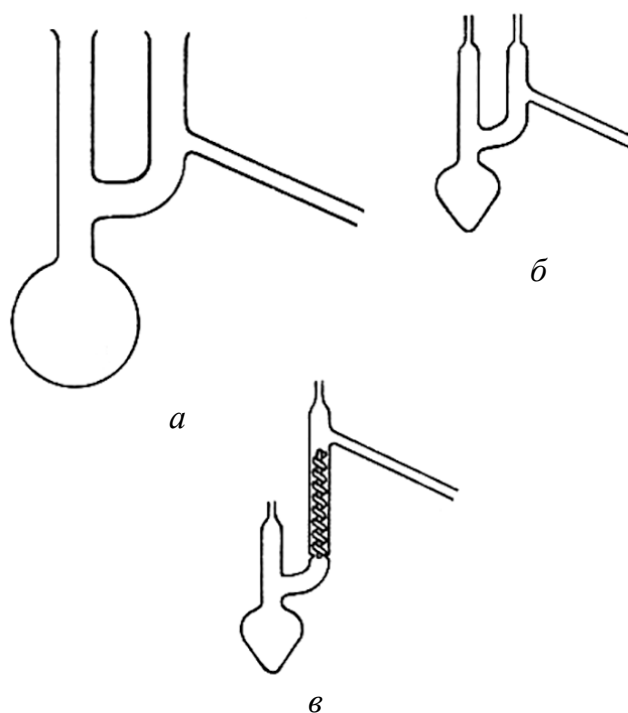


Рис. 5. Типы колб Клайзена:
a – обычная круглодонная;
б – обычная грушевидная; *в* – с дефлегматором

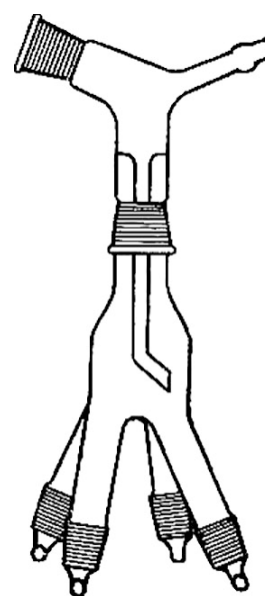


Рис. 6. «Паук»
 на четыре приемника
 для перегонки в вакууме

Для того чтобы отбирать фракции, не отключая вакуум и не прерывая работы колонки, пользуются различными специальными устройствами. К наиболее простым из них относится так называемый «паук» (рис. 6) – модификация алонжа, позволяющая простым поворотом сменить приемник, в который собирают дистиллят. Количество отбираемых фракций в этом случае ограничено числом отводов «паука». Отдельные отводы соединяют приемниками, объем которых соразмеряют с ожидаемым объемом фракции.

В качестве приемников применяют колбочки или пробирки, герметично присоединенные на пробках. Шлиф или пробка, при помощи которых «паук» присоединен к холодильнику, должны быть хорошо смазаны вазелином или глицерином, чтобы «паук» можно было повернуть при включенном вакууме.

Сборка аппаратуры для перегонки в вакууме. Прибор для простой вакуумной перегонки изображен на рис. 7.

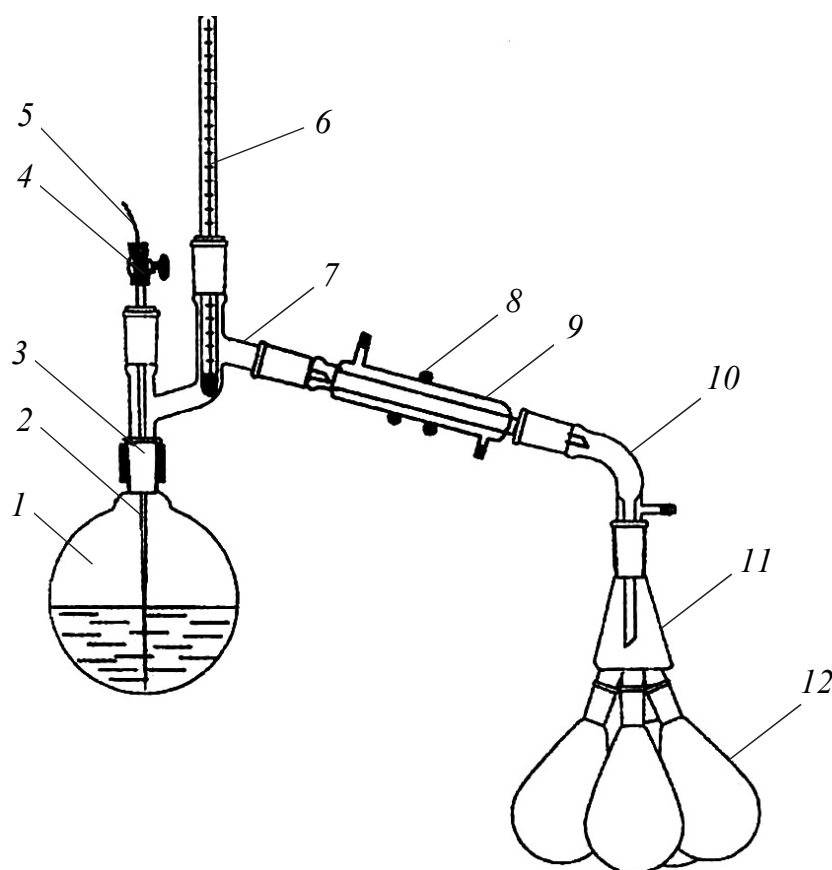


Рис. 7. Прибор для перегонки при пониженном давлении:
 1 – перегонная колба; 2 – капилляр; 3 – малая лапка; 4, 5 – клапан Бунзена (приспособление для контролируемой подачи воздуха); 6 – термометр;
 7 – насадка Клайзена; 8 – большая лапка; 9 – холодильник Либиха;
 10 – алонж; 11 – «паук»; 12 – приемники

Перегонную колбу следует нагревать на бане (водяной, масляной, парафиновой, металлической, воздушной), так как на бане вещество не так легко перегревается и погруженный в баню термометр позволяет контролировать нагрев.

Опасность вскипания и перебрасывания жидкости при перегонке до некоторой степени уменьшается, если колбу нагревают выше уровня перегоняемой жидкости. Некоторые сильно пенящиеся жидкости рекомендуется перегонять при незначительном заполнении перегонной колбы. Равномерность процесса перегонки обеспечивается прикапыванием перегоняемой жидкости из делительной воронки со скоростью, равной скорости отгона дистиллята.

Для соединения всех частей прибора используют толстостенные резиновые шланги (толщина стенок 4–6 мм) и резиновые пробки. Лучше применять прибор на шлифах, так как в этом случае исключается загрязнение дистиллята за счет соприкосновения его с резиной. Пробки и трубки перед сборкой прибора должны быть слегка смазаны глицерином или вазелином и очень плотно прилегать к стеклу, иначе при работе насоса не будет создаваться требуемое остаточное давление.

Между прибором и насосом включают укороченный ртутный манометр (вакуумметр), предназначенный для измерения остаточного давления, и трехходовой стеклянный кран, обеспечивающий по желанию соединение прибора либо с насосом, либо с атмосферой. Между прибором и водоструйным насосом необходимо поставить также предохранительную склянку, чтобы в случае изменения давления в водопроводе избежать переброса воды из насоса в прибор и манометр.

Проведение перегонки. Перед началом работы проверяют герметичность системы с помощью манометра. Для этого отвод «паука» соединяют с насосом и включают насос. Затем поворотом трехходового крана перекрывают сообщение прибора с атмосферой, закрывают зажимом подачу воздуха через капилляр и открывают кран на манометре. Если прибор не дает нужного разряжения, т. е. где-то происходит подсосывание воздуха в систему, необходимо проверить герметичность всех узлов прибора по отдельности (смазать пробки или шлифы, плотнее соединить каждую часть и т. д.). Выравнивание давления в приборе с атмосферным происходит в обратном порядке по сравнению с включением. Сначала закрывают кран у манометра, затем постепенно открывают зажим на

капиллярной трубке и трехходовой кран для впуска воздуха в систему. После этого выключают насос.

Затем перегонную колбу наполняют жидкостью не более чем на $\frac{1}{2}$ ее объема через воронку, вставленную в боковое горло насадки Клайзена ниже ее отвода. Боковое горло закрывают пробкой с термометром и включают насос. Трехходовым краном перекрывают сообщение прибора с атмосферой, закрывают зажим на капиллярной трубке так, чтобы через капилляр воздух проходил со скоростью 5–6 пузырьков в секунду, и открывают кран у манометра. После того как установится постоянный вакуум в системе, можно начинать нагрев колбы (кран у манометра закрывают).

Нагревание колбы следует вести в бане (водяной, масляной, песчаной), температуру которой измеряют закрепленным на штативе и опущенным в баню термометром. Колба должна быть погружена ниже уровня жидкости в бане. Не следует нагревать колбу на асбестовой сетке, так как при этом происходит местный перегрев жидкости, вызывающий неравномерность ее кипения в колбе.

Скорость перегонки *не должна превышать 1–2 капли в секунду*. В процессе перегонки при достижении нужных температур собирают отдельные фракции, меняя приемники поворотом «паука» (при отборе каждой фракции проверяют манометром остаточное давление).

Нельзя перегонять вещество досуха.

После окончания перегонки прекращают нагревание, дают колбе охладиться, закрывают кран манометра и осторожно впускают воздух в прибор через капилляр. Затем медленно открывают трехходовой кран, соединяющий прибор с атмосферой, и осторожно открывают кран манометра, наблюдая затем, чтобы ртуть в запаянном колене манометра поднималась также медленно. После впуска воздуха выключают насос. Нельзя выключать насос до впуска в прибор воздуха. При работе с водоструйными насосами преждевременное отключение насоса приводит к затягиванию воды в предохранительную склянку и в перегонную систему.

Когда давление в приборе уравнилось с атмосферным, закрывают кран манометра и разбирают прибор в следующем порядке:

- отсоединяют приемники;
- отсоединяют перегонную колбу, из которой сначала вынимают термометр, затем капилляр.

Особое правило: нельзя создавать пониженное давление в перегонной колбе, содержащей горячую жидкость. Например, после отгонки растворителя необходимо сначала охладить оставшееся вещество и лишь после этого можно включать насос.

Перекристаллизация

Перекристаллизация – важнейший метод очистки твердых веществ, который основан на различной растворимости в подходящем растворителе основного вещества и загрязняющих его примесей при одной и той же температуре.

При выборе растворителя для перекристаллизации необходимо руководствоваться следующими правилами:

- 1) растворитель должен хорошо растворять примеси на холоду и при нагревании;
- 2) растворимость очищаемого вещества на холоду должна быть небольшой и резко возрастать с повышением температуры;
- 3) растворитель не должен химически взаимодействовать с очищаемым веществом;
- 4) растворитель должен легко удаляться с поверхности кристаллов при высушивании;
- 5) температура кипения растворителя должна быть ниже температуры плавления очищаемого вещества не менее чем на 10–15°C.

Суть процесса перекристаллизации как метода очистки состоит в следующем:

– вначале готовят насыщенный раствор очищаемого вещества в кипящем растворителе, при этом в раствор переходят и загрязняющие его примеси;

– затем проводят кристаллизацию вещества путем охлаждения раствора, в результате очищаемое вещество вследствие плохой растворимости в данном растворителе при низкой температуре выпадает в осадок, а примеси остаются в растворе;

– выпавшие кристаллы отделяют от раствора, содержащего примеси, путем фильтрования;

– очищенное вещество высушивают и определяют степень его чистоты.

Следует также добавить, что перекристаллизация более эффективна как метод очистки, чем простая промывка вещества тем же растворителем на воронке Бюхнера или фильтре Шотта.

При промывке примеси удаляются только с поверхности кристаллов, а при перекристаллизации вследствие растворения кристаллов они полностью переходят в раствор и удаляются при последующем фильтровании охлажденной смеси.

Приготовление насыщенного раствора. Это самая ответственная операция при перекристаллизации, которую следует проводить очень внимательно, не допуская избытка растворителя. Использование избыточного количества растворителя приведет к получению разбавленного раствора, что обусловит относительно большие потери очищаемого вещества, которое при кристаллизации останется в фильтрате (маточном растворе).

Приготовление насыщенного раствора в кипящем органическом растворителе проводят в приборе, состоящем из круглодонной колбы соответствующей вместимости и обратного холодильника (рис. 8).

Если в процессе работы жидкость нагревают, то с целью исключения ее потерь за счет испарения реакционный сосуд снабжают обратным холодильником. Нагретые пары в нем охлаждаются, а конденсат возвращается в колбу. Наиболее эффективными являются шариковые холодильники. При перекристаллизации нагревание ведется, как правило, на водяной бане. Если в качестве растворителя применяется органический растворитель, кипящий при температуре выше 80°C , нагревание проводят на металлической сетке с помощью газовой горелки или на электрической плитке с закрытой спиралью.

Очищаемое вещество помещают в круглодонную колбу и добавляют растворитель в небольшом количестве, явно недостаточном для полного растворения (растворитель должен только покрыть кристаллическую массу). Бросив в смесь «центры кипения» (3–4 кусочка), нагревают ее до кипения. Если вещество при кипении в течение 1 мин не растворилось, через химическую воронку, вставленную в обратный

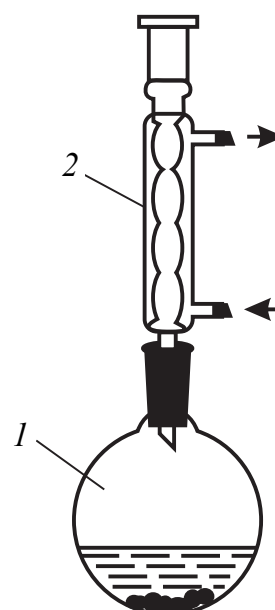


Рис. 8. Прибор для приготовления насыщенного раствора в кипящем органическом растворителе при перекристаллизации:
1 – круглодонная колба;
2 – обратный холодильник

холодильник, периодически вносят растворитель малыми порциями (2–5 мл) до полного растворения вещества, каждый раз доводя смесь до кипения. При этом необходимо избегать длительного кипячения, так как некоторые органические вещества при нагревании разлагаются. Содержимое колбы периодически перемешивают, взбалтывая круговыми движениями.

Если полученный раствор окрашен в темный цвет из-за присутствия смолистых веществ или окрашенных примесей, его следует обработать порошком активированного угля, который адсорбирует эти примеси. Для этого раствор охлаждают до 40–50°C, поднимают обратный холодильник, вносят в колбу небольшое количество (на кончике шпателя) активированного угля и смесь кипятят 15–20 мин. Следует брать очень малые количества угля, так как он может адсорбировать и очищаемое вещество. Нельзя добавлять активированный уголь к нагретому раствору, так как это вызывает бурное вскипание жидкости, что может привести к ее выбросу.

Приготовление насыщенного раствора в кипящей воде. Очищаемое вещество помещают в стакан, приливают воду в небольшом количестве (недостаточном для полного растворения), вносят центры кипения и, перемешивая стеклянной палочкой, нагревают до кипения на металлической сетке. Если вещество при кипении в течение 1 мин не растворилось, продолжая перемешивание, небольшими порциями добавляют предварительно нагретую во втором стакане горячую воду до полного растворения вещества.

Фильтрация с обогревом. Если в горячем насыщенном растворе присутствуют нерастворимые примеси или активированный уголь, раствор необходимо как можно быстрее профильтровать для их удаления. Фильтрация проводят через складчатый фильтр, помещенный в воронку с коротким кончиком и с обогревом (так называемая воронка для горячего фильтрования), или через предварительно нагретую воронку Бюхнера.

В случае использования органических растворителей во время фильтрования следует погасить все газовые горелки, находящиеся поблизости.

Кристаллизация. Кристаллизацию вещества проводят путем охлаждения насыщенного раствора. При применении органического растворителя горячий раствор лучше сразу же перелить в химический стакан, из которого кристаллы легче перенести на фильтр. Охлаждать раствор следует медленно, так как при быстром охлаждении

образуются мелкие кристаллы, обладающие большой удельной поверхностью и способные адсорбировать из раствора большее количество примесей. Для полноты выпадения кристаллов сосуд помещают в холодную воду или охлаждающую смесь на 20–40 мин.

У органических веществ велика склонность к образованию перенасыщенных некристаллизующихся растворов. В этом случае кристаллизацию можно вызвать внесением «затравки» (нескольких кристаллов того же вещества), или трением оплавленной стеклянной палочки о внутреннюю стенку сосуда, или добавлением осадителя.

Отделение кристаллов от маточного раствора. Выпавшие кристаллы целевого вещества отфильтровывают из маточного раствора на воронке Бюхнера или стеклянном фильтре Шотта, вставленных в колбу Бунзена, с помощью водоструйного насоса при пониженном давлении. На дно воронки Бюхнера помещают бумажный фильтр, вырезанный по размеру дна воронки. Фильтр должен быть на 1–2 мм меньше внутреннего диаметра воронки, но закрывать все отверстия дна, но не прилегать к стенкам воронки. Размер воронки должен соответствовать количеству осадка: кристаллы должны полностью покрывать поверхность фильтра.

При фильтровании на воронке Бюхнера соблюдают следующую последовательность операций:

- 1) подключают водоструйный насос с помощью резинового шланга к колбе Бунзена;
- 2) смачивают растворителем бумажный фильтр, помещенный в воронку;
- 3) включают водоструйный насос и плотно присасывают к воронке бумажный фильтр;
- 4) постепенно выливая фильтруемую смесь в воронку, отфильтровывают осадок от маточного раствора; в конце фильтрования осадок отжимают на фильтре стеклянным «гвоздиком» или плоской стороной стеклянной пробки до тех пор, пока не перестанут стекать капли маточного раствора;
- 5) если требуется промывка кристаллов растворителем, то, отсоединив вакуумный шланг, осадок пропитывают небольшим количеством охлажденного растворителя (2–5 мл), затем, снова подсоединив к насосу, отфильтровывают растворитель и отжимают осадок;
- 6) отсоединяют насос от колбы Бунзена и закрывают воду.

Высушивание перекристаллизованного вещества. Отжатые кристаллы переносят в чашку Петри, прикрывают сверху листом фильтровальной бумаги и высушивают на воздухе в течение нескольких часов или оставляют до следующего занятия. Термически устойчивые вещества можно высушивать в сушильном шкафу при температуре более низкой (на 40–50°C), чем температура плавления высушиваемого вещества.

Возгонка

Возгонка (сублимация) – это процесс испарения твердого вещества с последующей конденсацией пара в твердое состояние, минуя жидкую фазу. Этим методом пользуются для очистки твердых веществ, которые имеют достаточно большое давление пара при температуре ниже температуры их плавления. Возгонка как метод очистки применяется прежде всего в тех случаях, когда вещество, подлежащее очистке, загрязнено смолистыми или трудноотделимыми примесями либо когда трудно подобрать подходящий растворитель для перекристаллизации.

Основное преимущество этого метода заключается в снижении потерь очищаемого вещества и в более полной степени очистки. Кроме того, метод возгонки позволяет очищать очень небольшие количества вещества.

Для возгонки часто используют простейший прибор, который состоит из фарфоровой чашки и поставленной на нее стеклянной воронки (рис. 9). Диаметр воронки должен быть немного меньше диаметра чашки. Носик воронки неплотно закрывают ватным тампоном. Для нагревания служит слабое пламя газовой горелки (высота 3–5 см) или маленькая плитка с закрытой спиралью.

Чтобы сублимат при возгонке не попал обратно в чашку, ее покрывают круглым бумажным фильтром, в котором проделывают 20–30 отверстий (1,0–1,5 мм). Диаметр фильтра должен быть на 1–2 см больше диаметра фарфоровой чашки. Возгонку обычно проводят под тягой!

Прибор собирают в следующем порядке:

- на штатив ставят нагреватель (плитка или горелка);
- чашку с предварительно высушенным и измельченным возгоняемым веществом (обычно 1–2 г) устанавливают на кольцо, закрепленное в штативе таким образом, чтобы дно чашки находилось на расстоянии 2–5 см от поверхности плитки или верхнего конца пламени горелки;

– на чашку кладут подготовленный заранее бумажный фильтр и плотно надевают опрокинутую воронку, которую фиксируют с помощью лапки. При возгонке стеклянную воронку охлаждают листочками фильтровальной бумаги, смоченными в холодной воде.

Чашку с веществом следует нагревать медленно, так как даже при небольшом перегревании происходит сильное обугливание вещества. Через 10–15 мин после начала нагревания на стенках воронки должен появиться налет вещества. Прибор оставляют в покое примерно на 2 ч при данной температуре. За это время возгоняющееся вещество проникает через отверстия в фильтровальной бумаге, оседает на внутренних стенках воронки и на фильтре в виде крупных кристаллов. Если в течение 15 мин после начала нагревания налет на стенках воронки не образуется, надо осторожно увеличить степень нагревания.

По окончании возгонки нагревательный прибор отставляют, дают ему охладиться и осторожно при помощи скальпеля или ланцета переносят полученные кристаллы в чашку Петри.

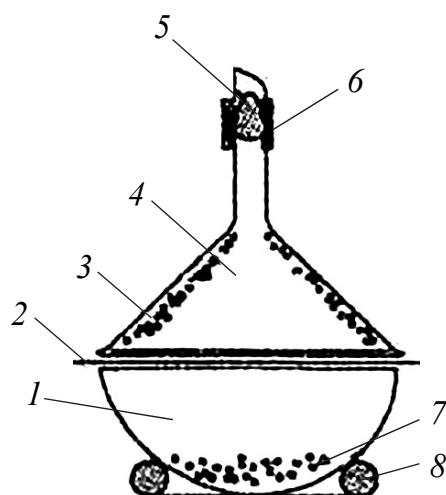


Рис. 9. Прибор для возгонки твердых веществ:

- 1 – фарфоровая чашка;
- 2 – лист фильтровальной бумаги;
- 3 – химическая воронка;
- 4 – возогнанное вещество;
- 5 – ватный тампон;
- 6 – малая лапка для крепления воронки;
- 7 – возгоняемое вещество;
- 8 – кольцо для установки чашки;
- 9 – электроплитка

Определение молекулярной массы вискозиметрическим методом

Вискозиметрический метод – наиболее простой и доступный метод определения молекулярной массы полимеров в широкой области значений молекулярных масс. Этот метод является косвенным и требует определения значений в уравнении, выражающем зависимость вязкости от молекулярной массы.

Для нахождения вязкости раствора полимера определяют время истечения τ_0 и τ (в секундах) равных объемов растворителя и раствора через капилляр вискозиметра при заданной постоянной температуре. Концентрацию раствора C обычно выражают

в граммах на 100 мл растворителя; для измерения вязкости используют растворы с $C < 1$ г/100 мл.

Относительная вязкость $\eta_{\text{отн}}$ представляет собой отношение времени истечения раствора к времени истечения растворителя:

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\tau}{\tau_0}.$$

Удельной вязкостью $\eta_{\text{уд}}$ называют отношение разности вязкостей раствора и растворителя к вязкости растворителя:

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{\tau - \tau_0}{\tau_0} = \eta_{\text{отн}} - 1.$$

Приведенная вязкость $\eta_{\text{пр}}$ представляет собой отношение удельной вязкости раствора полимера к его концентрации:

$$\eta_{\text{пр}} = \frac{\eta_{\text{уд}}}{C}.$$

Характеристической вязкостью $[\eta]$ называют предельное значение отношения $\eta_{\text{уд}} / C$ (или $\ln(\eta_{\text{отн}} / C)$) при концентрации раствора, стремящейся к нулю. Характеристическую вязкость $[\eta]$ определяют путем графической экстраполяции значений $\eta_{\text{уд}} / C$ (или $\ln(\eta_{\text{отн}} / C)$), полученных для нескольких концентраций, к нулевой концентрации.

Относительная и удельная вязкости – безразмерные величины, а приведенная и характеристическая вязкости имеют размерности, обратные концентрациям.

В табл. 12 приведена терминология (IUPAC) для выражений вязкостей растворов полимеров.

Поскольку в системе обозначений IUPAC концентрация выражается в граммах на 1 мл (г/мл), размерность $\eta_{\text{уд}} / C$ и $[\eta]$ будет при этом «мл/г», следовательно, числовые значения $[\eta]$ в этой системе в 100 раз больше.

Для определения молекулярной массы пользуются формулой Марка – Куна – Хаувинка, выражающей зависимость характеристической вязкости от молекулярной массы:

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha,$$

где K и α – константы для системы полимер – растворитель при определенной температуре.

Терминология и обозначения в вискозиметрии растворов полимеров

Принятое название	Название, предложенное IUPAC	Обозначение	Определение	Размерность
Вязкость	Коэффициент вязкости	η	–	$\text{Н} \cdot \text{с} \cdot \text{м}^2$ ($\text{Па} \cdot \text{с}$)
Относительная вязкость	Отношение вязкостей	$\eta_{\text{отн}}$	τ / τ_0	Безразмерная
Удельная вязкость	–	$\eta_{\text{уд}}$	$\eta_{\text{отн}} - 1$	Безразмерная
Приведенная вязкость	Число вязкости	$\eta_{\text{пр}}$	$\eta_{\text{уд}} / C$	$\text{м}^3/\text{кг}$
Логарифмическая приведенная вязкость	Логарифмическое число вязкости	$\eta_{\text{лог}}$	$\ln(\eta_{\text{отн}} / C)$	$\text{м}^3/\text{кг}$
Характеристическая вязкость	Предельное число вязкости	$[\eta]$	$(\eta_{\text{уд}} / C) =$ $= \ln(\eta_{\text{отн}} / C)$ при $C \rightarrow 0$	$\text{м}^3/\text{кг}$

Обычно в зависимости от природы растворителя величина α колеблется в пределах 0,5–0,8.

Из уравнения Марка – Куна – Хаувинка следует, что логарифм характеристической вязкости является линейной функцией логарифма молекулярной массы:

$$\lg[\eta] = \lg K + \alpha \cdot \lg M.$$

Для нахождения K и α логарифмы значений характеристических вязкостей, определенных для узких фракций полимера (не менее пяти), наносят на график как функции соответствующих молекулярных масс (рис. 10), измеренных каким-либо абсолютным методом (светорассеяние, осмометрический, криоскопический, эбуллиоскопический).

Тангенс угла наклона прямой (рис. 10) равен α . Отрезок, отсекаемый этой прямой на оси ординат, равен $\lg K$.

Для вычисления молекулярной массы уравнение $\lg[\eta] = \lg K + \alpha \cdot \lg M$ удобно представить в виде $\lg M = 1 / \alpha \cdot \lg[\eta] - \lg K / \alpha = A \cdot \lg[\eta] - B$. Однако данное уравнение справедливо только для линейных полимеров.

Относительные вязкости определяют при помощи капиллярного вискозиметра, измеряя при постоянной температуре время истечения растворителя и растворов полимера, концентрации которых выбирают таким образом, чтобы получаемые значения $\eta_{\text{отн}}$ изменялись в пределах 1,1–1,5.

Затем вычисляют $\eta_{уд} / C$ и $\ln(\eta_{отн} / C)$ и изображают графическую зависимость $\eta_{уд} / C$ и $\ln(\eta_{отн} / C)$ от C (г/100 мл). Экстраполируя полученную прямую к нулевой концентрации, получают на оси ординат отрезок, равный $[\eta]$. Подставляя значение $[\eta]$ в уравнение Марка – Куна – Хаувинка или в последнее выражение, константы которого определены заранее или взяты из литературных данных, находят M_v (средневязкостную молекулярную массу).

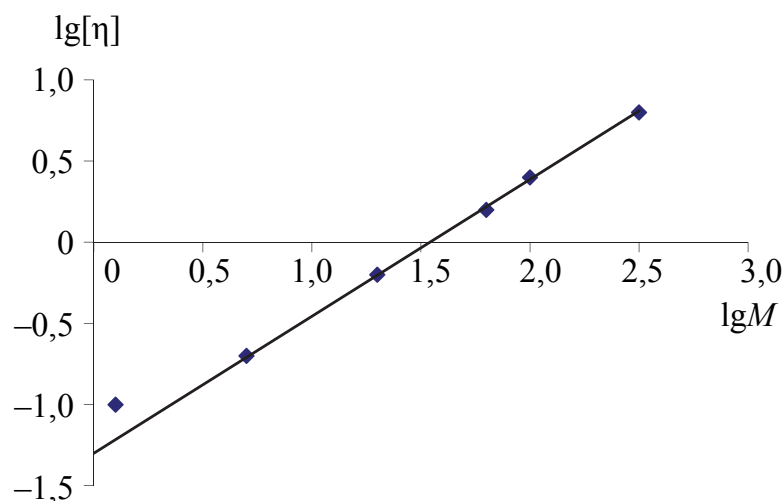


Рис. 10. Зависимость $\lg[\eta]$ от $\lg M$

В указанных пределах измерения $\eta_{отн}$ концентрации растворов полимера таковы, что, с одной стороны, не обнаруживается зависимость $[\eta]$ от градиента скорости истечения жидкости из капилляра, а с другой стороны, с разбавлением раствора не наблюдается отклонение от линейной зависимости $\eta_{уд} / C$ (или $\ln(\eta_{отн} / C)$) от C .

Подготовка к измерениям. Вискозиметр перед использованием тщательно моют горячей хромовой смесью, затем большим количеством горячей воды, ополаскивают дистиллированной водой, спиртом и сушат, протягивая водоструйным насосом воздух.

Перед исследованием образец полимера следует очистить от примесей переосаждением и высушить до постоянной массы в вакуум-шкафу.

Измельченный и высушенный полимер растворяют в подходящем растворителе (для которого в паре с данным полимером определены или имеются в литературе постоянные K и α). Растворитель необходимо предварительно тщательно высушить и перегнать. Навеску полимера подбирают таким образом, чтобы для исходного раствора при температуре измерения $\eta_{отн} \approx 1,5$. Раствор не должен

содержать взвешенных частиц, которые могут засорить капилляр. Для их удаления раствор фильтруют. Чтобы исключить возможность изменения концентрации, первую, очень небольшую, часть фильтрата отбрасывают.

Проведение измерений с помощью вискозиметра ВПЖ-2. Вискозиметр ВПЖ-2 (рис. 11) представляет собой V-образную трубку, в колено 1 которой впаян капилляр 2. При измерении вязкости жидкость из расширения течет по капилляру 2 в резервуар 3.

Вискозиметр заполняют следующим образом: на отводную трубку 4 надевают резиновый шланг, далее, зажав пальцем колено 5 и повернув вискозиметр, опускают колено 1 в сосуд с жидкостью и засасывают ее (с помощью груши, водоструйного насоса или иным способом) до отметки M_2 , следя за тем, чтобы в жидкости не образовались пузырьки воздуха.

В тот момент, когда уровень жидкости достигнет отметки M_2 , вискозиметр извлекают из сосуда и быстро переворачивают в нормальное положение.

Вискозиметр устанавливают в термостат так, чтобы расширения были ниже уровня жидкости в термостате. После выдержки в термостате не менее 15 мин при заданной температуре засасывают жидкость в колено 1 примерно до $\frac{1}{3}$ высоты верхнего расширения. Сообщают колено 1 с атмосферой и определяют время опускания мениска жидкости от отметки M_1 до отметки M_2 .

В вискозиметр через трубку 4 наливают около 5 мл растворителя и устанавливают вискозиметр в термостате в вертикальном положении. Термостатируют 10–15 мин при $(25,00 \pm 0,01)^\circ\text{C}$.

Время истечения растворителя измеряют не менее 5 раз и берут среднее значение. Если первые измерения отличаются от последующих более чем на 0,2 с, то их отбрасывают.

Аналогичные измерения проводят с раствором полимера, но в вымытом и высушенном вискозиметре.

Если $\eta_{\text{отн}}$ исходного раствора окажется значительно больше 1,5, то раствор разбавляют в вискозиметре, добавляя пипеткой определенное

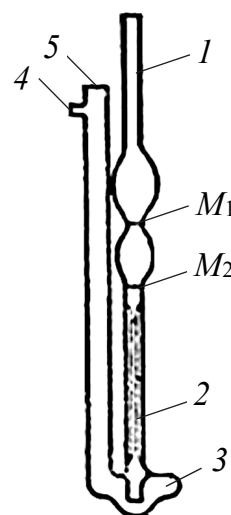


Рис. 11. Вискозиметр ВПЖ-2:
1, 5 – колено;
2 – капилляр;
3 – расширение резервуара;
4 – отводная трубка

количество растворителя. После внесения растворителя раствор тщательно перемешивают. Каждый раз после разбавления капилляр и шарик промывают 3 раза раствором. Если $\eta_{\text{отн}} < 1,5$, то готовят новый, более концентрированный исходный раствор.

Раствор с $\eta_{\text{отн}}$, близкой к 1,5, разбавляют для последующих измерений вязкости таким образом, чтобы интервалы полученных концентраций были приблизительно одинаковы. Для этого к 5 мл такого раствора последовательно добавляют 0,75, 1,00; 1,25; 2,00 мл растворителя, причем $\eta_{\text{отн}}$ наиболее разбавленного раствора не должна быть меньше 1,1. Время истечения растворов с концентрациями C_1, C_2, C_3, C_4, C_5 обозначают $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4, \tau_5$ (где C_1 – концентрация исходного раствора).

По окончании измерений раствор выливают и вискозиметр тщательно промывают толуолом 2–3 раза с обязательным многократным прополаскиванием капилляра и измерительного шарика, после чего проверяют время истечения растворителя (τ_0). Среднее значение τ_0 после опыта должно воспроизводиться с точностью 0,2–0,3 с. В противном случае измерение вязкости раствора необходимо повторить после тщательной очистки вискозиметра.

Обработка результатов измерений. Результаты измерений заносят в табл. 13.

Таблица 13

Экспериментальные данные

№ п/п	$\tau_0, \text{с}$	$\tau_1, \text{с}$ ($V_1 = 5,00 \text{ мл}$)	$\tau_2, \text{с}$ ($V_1 + 0,75 \text{ мл}$)	$\tau_3, \text{с}$ ($V_2 + 1,00 \text{ мл}$)	$\tau_4, \text{с}$ ($V_3 + 1,25 \text{ мл}$)	$\tau_5, \text{с}$ ($V_4 + 2,00 \text{ мл}$)
1						
2						
3						
4						
5						
Среднее значение						

Концентрацию раствора полимера C выражают в граммах на 100 мл.

Далее определяют характеристическую вязкость. Для этого необходимо рассчитать концентрацию растворов полимеров при различном разбавлении, их относительную ($\eta_{\text{отн}}$), удельную ($\eta_{\text{уд}}$)

вязкость, отношение удельной вязкости к концентрации ($\eta_{уд} / C$) и логарифм отношения относительной вязкости к концентрации ($\ln(\eta_{отн} / C)$). Результаты записывают в табл. 14.

Таблица 14

Обработка результатов измерений

V_i , мл	C_i , г/100 мл	τ_i , с	$\eta_{отн i}$	$\eta_{уд i}$	$\eta_{уд i} / C_i$	$\ln(\eta_{отн i} / C_i)$
–	0		–	–	–	–
$V_1 = 5,00$						
$V_2 = V_1 + 0,75 = 5,75$						
$V_3 = V_2 + 1,00 = 6,75$						
$V_4 = V_3 + 1,25 = 8,00$						
$V_5 = V_4 + 2,00 = 10,00$						
Экстраполяция						

По результатам вычислений (табл. 14) строят график (рис. 12) в координатах $\eta_{уд} / C - C$ и $\ln(\eta_{отн} / C) - C$. Через полученные точки проводят прямые и продолжают их до оси ординат, на которой они должны пересечься. Отсекаемый отрезок на оси ординат соответствует искомой $[\eta]$. Однако из-за ошибок измерений и экстраполяции прямые могут пересечь ось ординат в двух точках, как показано на рис. 12.

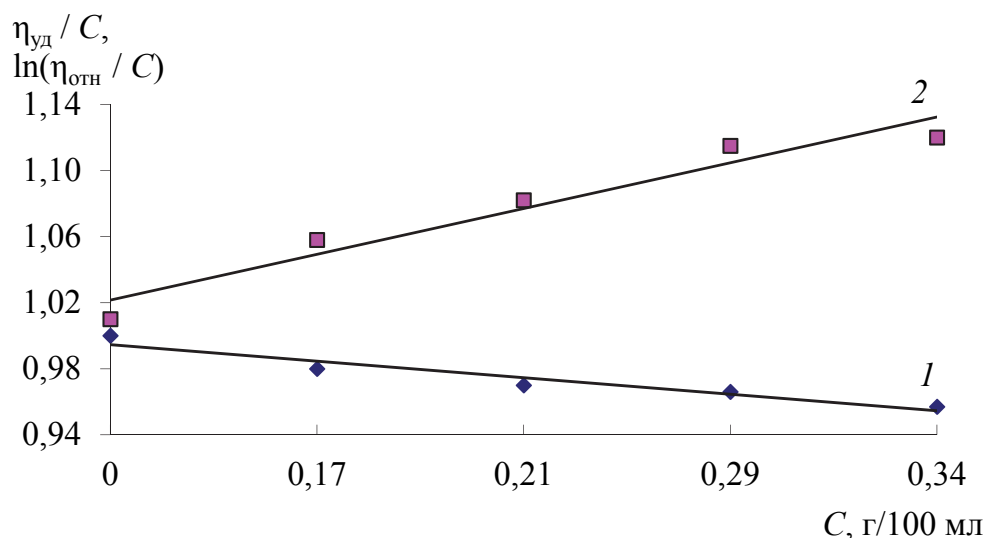


Рис. 12. Определение характеристической вязкости:
 1 – зависимость $\eta_{уд} / C$ от C ; 2 – зависимость $\ln(\eta_{отн} / C)$ от C

В этом случае величину $[\eta]$ определяют как среднюю из двух полученных значений $[\eta]$. В приведенном примере $[\eta] = 1,001$.

С учетом возможных погрешностей при определении $\eta_{\text{отн}}$, $\eta_{\text{уд}}$ и C точность нахождения значения $[\eta]$ не превышает 2% (примерно такую величину составляет поправка на кинетическую энергию).

Определив $[\eta]$, это значение подставляют в уравнение Марка – Куна – Хаувинка для нахождения средневязкостной молекулярной массы.

Следует отметить, что:

1) уравнение для вычисления средневязкостной молекулярной массы справедливо для линейных полимеров. При наличии в полимерной цепи разветвления значение α уменьшается, а при большой степени разветвленности $[\eta]$ перестает зависеть от молекулярной массы;

2) полученные значения K и α могут быть различными, если молекулярные массы фракций, использованных для определения этих констант, находят различными способами.

Сказанное поясняет, почему для одной и той же системы полимер – растворитель существует много значений K и α . В связи с этим точность вычисления M_v ниже, чем точность нахождения $[\eta]$ и составляет около 10%.

В табл. 15 приведены значения K и α для некоторых систем полимер – растворитель.

Таблица 15

Константы K и α в уравнении для вычисления молекулярной массы по характеристической вязкости некоторых полимеров

Полимер	Растворитель	$T, ^\circ\text{C}$	Область молекулярной массы	K	α
Полиметилметакрилат	Толуол	25	$4 \cdot 10^5 - 3,4 \cdot 10^6$	$7,1 \cdot 10^{-5}$	0,73
Поли- α -метилстирол	Толуол	25	$3 \cdot 10^4 - 6 \cdot 10^5$	$7,8 \cdot 10^{-5}$	0,73
Нитрат целлюлозы	Ацетон	20	–	$2,8 \cdot 10^{-5}$	1,00
Полиперхлорвинил	Дихлорэтан	20	$5 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^5$	$6,8 \cdot 10^{-5}$	0,81
Полистирол	Бензол	20	$1,2 \cdot 10^3 - 5,4 \cdot 10^5$	$1,23 \cdot 10^{-4}$	0,72
Полистирол	Толуол	25	$7 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^6$	$1,34 \cdot 10^{-4}$	0,71
Полиэтилен	Декалин	135	$2,5 \cdot 10^4 - 6,4 \cdot 10^5$	$4,6 \cdot 10^{-4}$	0,73
Полиэтилен	Октан	95	$5 \cdot 10^4 - 3,5 \cdot 10^5$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0,57
Полиэтилен	Тетралин	105	$10^5 - 5 \cdot 10^5$	$1,62 \cdot 10^{-4}$	0,83
Полиэтилен	α -Хлорнафталин	125	$5 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^6$	$4,3 \cdot 10^{-4}$	0,67

Определение кажущейся вязкости по Брукфильду

Метод определения кажущейся вязкости по Брукфильду вязких веществ (ГОСТ 25271–93) с использованием одного из типов ротационного вискозиметра основан на зависимости сопротивления, которое возникает при вращении ротационного диска, от вязкости. Сопротивление обуславливает крутящий момент, который фиксируется измерительным прибором. В качестве прибора выступает вискозиметр Брукфильда.

Принцип действия заключается в следующем: шпиндель цилиндрической или соответствующей формы (диск) приводится во вращение синхронным двигателем с постоянной скоростью в испытуемом продукте. Сопротивление жидкости вращению шпинделя, зависящее от вязкости продукта, обуславливает крутящий момент, который фиксируется соответствующим измерителем. Это измерение базируется на связи силы натяжения спиральной пружины с величиной крутящего момента, фиксируемой движением стрелки на шкале. Кажущуюся вязкость по Брукфильду вычисляют умножением показаний шкалы на коэффициент, который зависит от скорости вращения и характеристики шпинделя. Продукты, к которым применим настоящий стандарт, обычно являются неньютоновскими жидкостями, и поэтому их вязкость зависит от скорости сдвига, при которой проводится измерение. Для всех трех типов вискозиметра скорость сдвига в разных точках шпинделя не одинакова. Таким образом, для неньютоновской жидкости полученный результат не является «вязкостью при известной скорости сдвига», вследствие чего ее условно называют кажущейся вязкостью.

Методика определения. Вискозиметр устанавливают вместе со съемным стремяобразным предохранителем шпинделя на штативе. Химический стакан (ячейку) наполняют испытуемым продуктом, предохраняя от попадания пузырьков воздуха, затем помещают его в термостатирующую жидкостную баню на время, необходимое для достижения заданной температуры. Если продукт содержит летучее вещество или гигроскопичен, то химический стакан во время подготовительной операции должен быть плотно закрыт. В химический стакан, находящийся в бане, опускают шпиндель, погружая его в продукт под углом к его поверхности приблизительно 45° . Шпиндель закрепляют на оси аппарата в вертикальном положении.

Вертикальность шпинделя проверяют уровнем с воздушным пузырьком так, чтобы нижний конец шпинделя находился на расстоянии 10 мм от дна стакана и чтобы шпиндель был погружен до отметки на оси. Затем погружают в продукт термометр. Когда температура продукта установится в заданных пределах, включают двигатель с заданной скоростью вращения, принимая во внимание рекомендации изготовителя. Оставляют прибор включенным и снимают показания измерителя крутящего момента с точностью до 0,25% от максимального значения шкалы в соответствии с рекомендациями производителя, когда измеритель будет показывать постоянную величину. Закрывают затвор стрелки и останавливают двигатель для снятия показаний.

В ходе измерений записывают номер шпинделя, скорость его вращения, температуру образца и его объем.

Определение кислотного числа

Кислотное число (КЧ) характеризует содержание свободных карбоксильных групп в полимере и представляет собой число миллиграммов гидроксида калия, необходимое для нейтрализации свободных карбоксильных групп, содержащихся в 1 г анализируемого вещества.

1. Методика определения. В две чистые сухие плоскодонные колбы из термостойкого стекла объемом 100 мл помещают по 0,2–0,3 г анализируемого вещества (взвешивание проводят на аналитических весах с точностью до 0,0001 г). В колбы приливают по 15 мл этилового спирта, добавляют 3–4 капли индикатора (0,1%-ный спиртовой раствор тимолового синего) и титруют 0,1 н. спиртовым раствором гидроксида калия. Конец титрования определяют по изменению окраски раствора от желтой в кислой среде до голубой в щелочной. Параллельно проводят титрование 15 мл этилового спирта без навески анализируемого вещества (холостой опыт).

Кислотное число КЧ, мг КОН/г, рассчитывают по формуле

$$\text{КЧ} = \frac{(V - V_0) \cdot C_{\text{КОН}} \cdot M_{\text{КОН}}}{g},$$

где V – объем раствора КОН, пошедшего на титрование пробы анализируемого вещества, см³; V_0 – объем раствора КОН, израсходованного в холостом опыте, см³; $C_{\text{КОН}}$ – нормальная концентрация

раствора КОН, моль-экв./л; $M_{\text{КОН}}$ – молярная масса КОН, г/моль; g – навеска анализируемого вещества, г.

Найденное кислотное число сравнивают с кислотным числом, вычисленным для данного вещества.

2. Методика определения. В сухую чистую колбу помещают навеску 0,2–0,3 г, взвешенную с точностью до 0,0001 г. Приливают 5 мл ацетона, растворяют навеску, добавляют 3–4 капли индикатора (0,1%-ный спиртовой раствор тимолового синего) и титруют 0,1 н. водным раствором гидроксида натрия. Окончание титрования определяют по изменению окраски раствора от желтой в кислой среде до голубой в щелочной. Параллельно проводят титрование 5 мл ацетона без навески (холостой опыт).

Кислотное число КЧ, мг NaOH /г, рассчитывают по формуле

$$\text{КЧ} = \frac{(a - b) \cdot 4,0 \cdot k}{g},$$

где a – объем 0,1 н. раствора NaOH, пошедшего на титрование анализируемого вещества, см³; b – объем 0,1 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование холостой пробы, см³; 4,0 – число миллиграммов NaOH в 1 см³ 0,1 н. раствора NaOH, мг; k – поправочный коэффициент на 0,1 н. раствор NaOH; g – навеска анализируемого вещества, г.

За результат испытания принимают среднее арифметическое результатов не менее двух измерений.

Определение гидроксильного числа

Гидроксильное число (ГЧ) характеризует число гидроксильных групп в веществе и представляет собой массу КОН (в миллиграммах), эквивалентную количеству СН₃COOH, образующейся в результате гидролиза избытка уксусного ангидрида после ацетилирования 1 г исследуемого вещества.

Метод основан на способности гидроксилсодержащих соединений взаимодействовать с уксусным ангидридом с образованием сложного эфира.

Для ацетилирования применяют смесь уксусного ангидрида и пиридина. Пиридин связывает выделяющуюся уксусную кислоту с образованием соли, которая разлагается при добавлении воды; выделившуюся уксусную кислоту оттитровывают щелочью.



Методика определения. В колбу помещают 0,2–0,5 г измельченного и высушенного гидроксилсодержащего соединения, взвешенного с точностью до 0,0002 г, добавляют пипеткой 20 см³ ацетилирующей смеси, присоединяют колбу к воздушному холодильнику, закрытому сверху пробкой с хлоркальциевой трубкой, и нагревают на кипящей водяной бане в течение 1–2 ч. После охлаждения в колбу через верх холодильника приливают 50 см³ дистиллированной воды и смесь нагревают на водяной бане 10 мин. Охлажденную смесь титруют щелочью в присутствии фенолфталеина до появления розовой окраски. По результатам анализа двух проб принимают среднее значение. Параллельно проводят контрольный опыт.

Содержание гидроксильных групп x , %, рассчитывают по следующей формуле:

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,0085 \cdot 100}{g},$$

где V_1 , V_2 – объем 0,5 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование контрольной и анализируемой проб соответственно, см³; F – поправочный коэффициент 0,5 н. раствора NaOH; 0,0085 – количество OH-групп, соответствующее 1 см³ точно 0,5 н. раствора NaOH, г; g – навеска, г.

Гидроксильное число условно выражают числом миллиграммов KOH, необходимым для нейтрализации ангидрида, прореагировавшего с гидроксильными группами, которые содержатся в 1 г вещества.

Для определения гидроксильного числа полиэфир ацетилируют по методике, описанной выше. Навеска гидроксилсодержащего полимера обычно составляет 1–2 г. Нагревание проводят при 60°C в течение 2 ч.

Гидроксильное число ГЧ, мг KOH/г, вычисляют по формуле

$$\text{ГЧ} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,028 \cdot 100}{g},$$

где V_1 , V_2 – объем 0,5 н. раствора KOH, израсходованного на титрование контрольной и анализируемой проб соответственно, см³; F – поправочный коэффициент 0,5 н. раствора KOH; 0,028 – титр 0,5 н. раствора KOH, г/см³; g – навеска, г.

Определение молекулярной массы полиэфиров методом анализа концевых групп

Макромолекулы полиэфиров имеют карбоксильные и гидроксильные концевые группы. Молекулярную массу полиэфиров находят по кислотному (КЧ) и гидроксильному (ГЧ) числам:

$$\overline{M}_n = \frac{56,11 \cdot 1000}{\text{КЧ}}, \quad \overline{M}_n = \frac{56,11 \cdot 1000}{\text{ГЧ}}.$$

Наличие в полиэфире некоторого количества макромолекул, имеющих на концах две карбоксильные или две гидроксильные группы, может привести к неточности при расчете молекулярной массы. Поэтому для получения более точных значений определяют содержание обеих концевых групп, а молекулярную массу рассчитывают по формуле

$$\overline{M}_n = \frac{56,11 \cdot 2 \cdot 1000}{\text{КЧ} + \text{ГЧ}}.$$

Определение иодного числа

Иодное число (ИЧ) характеризует содержание двойных связей в ненасыщенном соединении и представляет собой массу иода (в граммах), присоединяющегося к 100 г органического вещества.

Определение по методу Вобурна. В сухую чистую коническую колбу объемом 250 мл помещают навеску 0,060–0,075 г, взвешенную с точностью до 0,0001 г. Растворяют в 10 мл хлороформа, перемешивают до полного растворения навески. Добавляют 5 мл реактива Вобурна и помещают в темное место на 1 ч, после чего вносят 2 мл 15%-ного раствора KI и титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до исчезновения окраски в присутствии индикатора – 1%-ного раствора крахмала. Иодное число ИЧ, мг I₂/100 г, вычисляют по формуле

$$\text{ИЧ} = \frac{(V_0 - V) \cdot k \cdot 0,012642 \cdot 100}{g},$$

где V_0 , V – объем 0,1 н. раствора Na₂S₂O₃, пошедшего на титрование контрольной и анализируемой проб соответственно, см³; k – поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора Na₂S₂O₃ к 0,1 н.; 0,012642 – масса I₂, соответствующая 1 см³ 0,1 н. раствора Na₂S₂O₃, г; g – навеска, г.

За результат испытания принимают среднее арифметическое результатов не менее двух измерений.



Методика определения с помощью спиртового раствора I_2 . В сухую чистую коническую колбу объемом 500 мл помещают навеску 0,2–0,5 г, взвешенную с точностью до 0,0001 г. Добавляют 15 мл этилового спирта и перемешивают до полного растворения навески. Затем в колбу приливают 10 мл 0,2 н. спиртового раствора иода и 70 мл дистиллированной воды для образования тонкой эмульсии между иодом и анализируемым веществом. Колбу плотно закрывают крышкой и тщательно взбалтывают в течение 5 мин, после чего выдерживают еще 5 мин. Затем добавляют 10 мл 0,1 н. раствора иодида калия и содержимое колбы оттитровывают 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. Вначале титрование ведут до соломенно-желтого цвета, затем вносят 1 мл 0,5%-ного раствора крахмала и титруют до исчезновения синевато-фиолетового окраса. Параллельно в тех же условиях проводят холостой опыт, но без навески испытуемого продукта.

Иодное число ИЧ, мг $I_2/100$ г, определяют по формуле

$$\text{ИЧ} = \frac{(V_0 - V) \cdot C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot f_{I_2} \cdot M_{I_2}}{g},$$

где V_0 , V – объем 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедшего на титрование холостого опыта и анализируемой пробы соответственно, см^3 ; $C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ – нормальная концентрация водного раствора тиосульфата натрия, моль-экв./л; f_{I_2} – фактор эквивалентности молекулярного иода; M_{I_2} – молекулярная масса молекулярного иода, г/моль; g – навеска, г.

За результат испытания принимают среднее арифметическое результатов не менее двух измерений.

Определение эфирного числа

Эфирным числом (ЭЧ) называется число миллиграммов гидроксида калия, необходимое для омыления сложноэфирных групп в 1 г анализируемого вещества.

Методика определения. Эфирное число определяют в тех же пробах, что и кислотное. В колбы после определения кислотного числа приливают дополнительно по 25 мл 0,1 н. водного раствора гидроксида калия, присоединяют к колбам обратные холодильники, нагревают на кипящей водяной бане в течение 1 ч. После охлаждения колб щелочь, не вступившую в реакцию, титруют 0,1 н. соляной кислотой. Параллельно в тех же условиях проводят холостой опыт.

По данным обратного титрования определяют эфирное число ЭФ, мг/г:

$$\text{ЭЧ} = \frac{(V - V_0) \cdot C_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{KOH}}}{g},$$

где V – объем раствора HCl, пошедшего на титрование пробы анализируемого вещества, см³; V_0 – объем раствора HCl, израсходованного в холостом опыте, см³; C_{HCl} – нормальная концентрация раствора HCl, моль-экв./л; M_{KOH} – молекулярная масса KOH, г/моль; g – навеска анализируемого вещества, г.

Эфирное число, найденное в результате анализа, сравнивают с эфирным числом, вычисленным для данного вещества.

Качественное определение растворимости полимеров

В пробирку с притертыми пробками помещают 0,5 г хорошо измельченного исследуемого полимера, приливают 5 мл растворителя и оставляют стоять в штативе на протяжении 2 ч при комнатной температуре, иногда взбалтывая смесь в пробирках. Через 2 ч наблюдают изменения, которые произошли в пробирках. Возможно либо полное растворение, либо ограниченное набухание полимера. В случае ограниченного растворения необходимо проверить растворимость при повышенной температуре. Для этого пробирку с исследуемой смесью нагревают на водяной бане с обратным холодильником в течение получаса, после чего вновь наблюдают изменения, которые происходят в пробирке.

Количественное определение растворимости полимеров

Часто важно не только определить, в каких веществах растворяется полученный полимер, но и оценить разницу растворяющей способности нескольких веществ.

О растворяющей способности можно судить по количеству осадителя, способного вызвать помутнение раствора полимера. Чем больше осадителя необходимо добавить в раствор до появления мути, тем лучшей растворяющей способностью обладает данный растворитель. Отношение объема осадителя к объему растворителя количественно характеризует растворимость полимера.

В коническую колбу помещают 0,05–0,10 г хорошо измельченного исследуемого полимера и растворяют в 3 мл исследуемого растворителя. Потом из бюретки подливают к раствору осадитель (по каплям при постоянном перемешивании) до появления мути, которая не исчезает. Количество добавленного осадителя (мл), которое приходится на 1 мл взятого растворителя, является количественной характеристикой растворимости полимера в данном растворителе. Это количество тем больше, чем лучшей растворяющей способностью обладает данный растворитель по отношению к данному полимеру.

Краткий перечень растворителей и осадителей для различных полимеров приведен в табл. 16. Данные табл. 16 применяют также при фракционировании полимеров.

Таблица 16

Рекомендуемые растворители и осадители

Полимер	Растворитель	Осадитель
Полистирол	Бензол	Метиловый спирт
Поливиниловый спирт	Вода, формамид	Низшие спирты
Полиэферы	Ацетон	Вода, низшие спирты
Полиамиды	Крезол, диметилформамид	Низшие спирты
Фенолоформальдегидные полимеры	Этиловый спирт, ацетон	Вода
Мочевинформальдегидные полимеры	Вода	Раствор соляной кислоты

Определение сухого остатка в смоле

Метод заключается в нагревании образца синтезированной смолы при определенной температуре в течение заданного промежутка времени до достижения им постоянной массы и определении массовой доли летучих и нелетучих веществ по разности результатов взвешивания до и после нагревания.

Методика определения. В высушенную и взвешенную чашку из фольги помещают около 2 г смолы (взвешивают на технических весах с точностью до 0,01 г). Чашку со смолой ставят в нагретый до 105°C сушильный шкаф и высушивают до постоянной массы при температуре не выше чем 110°C. Содержание сухого остатка K , %, определяют по формуле

$$K = \frac{G_2}{G_1} \cdot 100,$$

где G_2 – масса сухого остатка, г; G_1 – навеска смолы до сушки, г.

Определение степени отверждения полимера по содержанию в нем гель-золь-фракции

Метод определения степени отверждения полимеров основан на способности растворимой части полимера (золь-фракции) вымываться растворителем. Метод заключается в количественном определении золь-фракции, не связанной в трехмерную полимерную сетку (гель-фракцию). Основным прибором является экстрактор Сокслета, представленный на рис. 13.

Методика определения. Навеску полимера (около 0,5 г) взвешивают с точностью до 0,0001 г. Готовят специальный «патрон» из фильтровальной бумаги требуемого размера, скрепляя стенки степлером, маркировку проводят простым карандашом. Навеску помещают в «патрон», степлером «зашивают» оставшуюся сторону «патрона» и взвешивают его на весах с точностью до 0,0001 г. «Патрон» с навеской полимера помещают в экстракционный сосуд. На одно определение готовят не менее трех навесок материала («патронов»).

Растворитель (ацетон) заливают в колбу экстрактора на $\frac{2}{3}$ объема, потом помещают в водяную баню, соединяют все части экстрактора, постепенно нагревают до 56–65°C. Пары растворителя из перегонной колбы поступают в широкую соединительную трубку, а оттуда в обратный холодильник. После чего конденсат попадает в экстракционный сосуд с находящимися в нем «патронами» с полимером исследуемого образца. Когда экстракционный сосуд заполнится до сливного

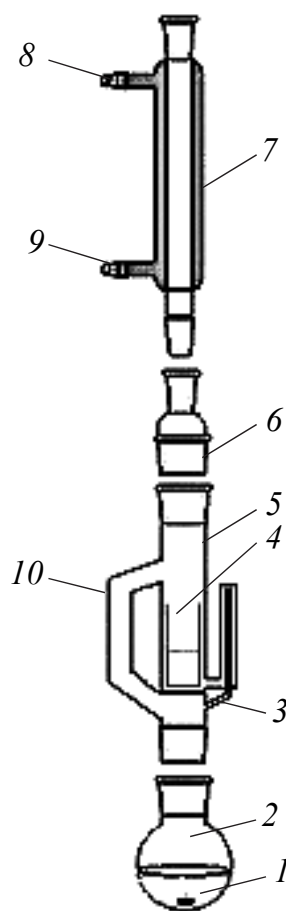


Рис. 13. Экстрактор Сокслета:
1 – растворитель; 2 – колба для кипячения экстрагента;
3 – слив сифона;
4 – «патрон» из пористого материала; 5 – сифон;
6 – шлифовый переходник;
7 – обратный холодильник;
8, 9 – патрубки для холодной воды; 10 – трубка для паров растворителя

устройства, экстракт сливается вновь в перегонную колбу и процесс автоматически многократно повторяется.

Через 2 ч выключают нагрев, экстрактор вынимают, извлекают «патроны» и помещают их на 30 мин в термостат при 60°C, затем в эксикатор с осушителем. После охлаждения «патроны» взвешивают, снова помещают в термостат, а затем повторяют все операции до достижения постоянной массы.

Содержание золь-фракции Z , %, в полимерных образцах вычисляют по следующей формуле:

$$Z = \frac{G_0 - G_n}{a} \cdot 100,$$

где G_0 – масса «патрона» с навеской пленки до экстракции, г; G_n – масса «патрона» с навеской пленки после экстракции, г; a – навеска пленки, г.

Содержание гель-фракции определяют по разности между 100% и величиной Z .

Определение температуры каплепадения по методу Уббелоде

Температурой каплепадения называют температуру, при которой капля полимера отделяется от равномерно нагретой массы исследуемого вещества под действием силы тяжести. Температуру каплепадения определяют на приборе Уббелоде.

Прибор состоит из термометра, ртутный шарик которого опущен в склянку с отверстием в дне. Склянку прикрепляют к термометру с помощью металлической гильзы. Термометр со склянкой помещают в приборе так, чтобы между дном пробирки и склянкой оставался некоторый промежуток. Пробирку закрепляют в колбе с глицерином для равномерного нагрева. Перед определением склянку вынимают из гильзы, ставят на стекло и вливают в нее расплавленный полимер. В расплавленный полимер помещают термометр и закрепляют склянку в обойме гильзы. После застывания полимера собирают прибор и постепенно нагревают образец, увеличивая температуру со скоростью 1°C в минуту. Температуру, при которой капля расплавленного полимера проходит через отверстие в дне склянки и падает на дно пробирки, считают температурой каплепадения.

Этот метод применим для полимеров только относительно небольшой молекулярной массы (до 10 000).

Определение температуры плавления в капилляре

Сущность метода заключается в измерении температуры, при которой визуально наблюдается момент перехода образца, помещенного в прозрачный капилляр и обогреваемого с регулируемой скоростью, в расплавленное состояние.

Небольшое количество тонкоизмельченного вещества помещают в сухую и чистую капиллярную трубку, запаянную с одного конца. Трубка должна иметь длину 40–60 мм, внутренний диаметр 1 мм. Вещество в капилляре должно быть уплотнено, что достигается путем бросания капилляра в вертикально установленную на предметном столе стеклянную трубку диаметром 8–10 мм и высотой 70–80 мм. Слой уплотненного вещества в капилляре должен быть 2–4 мм. Капилляр прикрепляют резиновым кольцом к ртутному резервуару термометра. Термометр с капилляром фиксируют при помощи пробки в пробирке, которую, в свою очередь, закрепляют в колбе, заполненной на $\frac{2}{3}$ безводным глицерином и служащей термостатом. При нагревании со скоростью 1°C в минуту определяют интервал температур, при котором столб полимера начинает плавиться (температура размягчения) и, наконец, совсем размягчается. Конечной является температура, при которой смесь в капилляре приобретает относительную прозрачность.

При определении температуры плавления полимеров, которые изменяются в процессе нагревания на открытом воздухе (в связи с окислением) или имеют очень высокую температуру плавления, необходимо запаять открытый конец капилляра после его заполнения. К таким полимерам относятся, например, полиамиды и полимочевина.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

Радикальная полимеризация

1. Охарактеризуйте элементарные стадии радикальной полимеризации.
2. Назовите основные способы инициирования радикальной полимеризации и наиболее распространенные инициаторы, приведите схему их распада.
3. Покажите, в каких случаях зависимость скорости радикальной полимеризации от концентрации инициатора имеет первый и нулевой порядок.
4. Поясните, как влияет концентрация мономера, инициатора и температура на скорость полимеризации и молекулярную массу полимера.
5. Какова роль ингибиторов, замедлителей и регуляторов в радикальной полимеризации?
6. Как влияют на молекулярно-массовое распределение степень завершенности процесса и реакции передачи цепи (растворитель, регулятор роста цепи, полимер)?
7. Каким образом связаны между собой степень полимеризации, константа передачи цепи, концентрация мономера и агента передачи цепи?
8. Расскажите об особенностях радикальной полимеризации при глубоких степенях превращения. Что такое гель-эффект?
9. В чем преимущества и недостатки основных способов проведения полимеризации?

Ионная полимеризация

1. Чем схожи и чем отличаются реакции полимеризации, которые протекают по анионному, катионному и ионно-координационному механизму? Назовите типовые инициирующие системы для каждой из этих реакций.
2. Приведите схему реакции получения стереорегулярных полимеров в процессе ионно-координационной полимеризации.
3. Напишите структурную формулу атактического, синдио- и изотактического полипропилена. Объясните, как влияет

стереорегулярность структур на химические и физико-механические свойства полимера.

4. Охарактеризуйте элементарные стадии ионной полимеризации.

5. Объясните понятие «живые полимерные цепи».

6. Приведите примеры разных типов и структур активных центров в ионно-координационной полимеризации.

Поликонденсация

1. Опишите отличительные особенности реакции поликонденсации в сравнении с полимеризацией.

2. Какая существует зависимость строения поликонденсационных полимеров от количества функциональных групп реагирующих мономеров?

3. Что значит совместная поликонденсация? Приведите примеры. Какими свойствами обладают смешанные поликонденсационные полимеры?

4. Объясните суть равновесной и неравновесной поликонденсации. Назовите основные различия.

5. Какую роль играет отвод низкомолекулярного продукта реакции в процессе равновесной поликонденсации?

6. Что такое константа равновесия?

7. Расскажите, как зависит молекулярная масса продукта поликонденсации от величины константы равновесия.

8. Каков механизм равновесной поликонденсации?

9. Опишите неравновесную поликонденсацию. Назовите ее основные закономерности и приведите примеры.

10. Перечислите известные вам способы получения продуктов поликонденсации в лабораторных и промышленных условиях.

Фенолоформальдегидные олигомеры, полимеры и пластические массы на их основе

1. Дайте характеристику фенолоформальдегидным олигомерам.

2. Что такое реактопласты и термопласты?

3. Объясните химизм реакции фенола с альдегидами. Какие промежуточные продукты получают в результате реакции при эквимольных соотношениях исходных материалов?

4. Назовите промежуточные продукты реакции фенола с формальдегидом, которые получаются в избытке последнего.
5. Какие продукты получаются при реакции ацетальдегида с фенолом?
6. Перечислите соединения, которые используются в промышленности в качестве катализаторов щелочной конденсации фенола с формальдегидом.
7. Какие соединения добавляют для кислотного катализа реакции фенола с формальдегидом?
8. Дайте характеристику исходного сырья для получения фенолоформальдегидных полимеров, назовите способы их получения. Напишите схемы реакций.
9. В чем заключается подготовка фенола для получения полимеров?
10. Напишите реакцию получения новолаков в кислой среде.
11. Назовите направления использования новолачных олигомеров, охарактеризуйте их.
12. Дайте характеристику сухого способа получения пресс-порошка из новолака и изделий из него.
13. Перечислите способы получения резолы поликонденсацией с формальдегидом в щелочной среде. Напишите схему реакции.
14. Как осуществляется контроль производства новолака и резолы?
15. Какая существует технология производства текстолита на основе резольного лака и хлопковой ткани? Назовите направления использования текстолита.
16. Расскажите о производстве гетинакса на основе резольного лака и бумаги. Перечислите методы испытаний.
17. В чем заключается производство стеклотекстолита (стеклопластика) на основе резолы и стеклоткани? Назовите основные стадии.
18. Как получают фенолофурфурольный полимер? В чем особенности метода? Какие применяют катализаторы?
19. В чем назначение модификации фенолоформальдегидных олигомеров?
20. Как превратить новолак в резол?
21. Какие способы модификации фенолоформальдегидных продуктов конденсации используют в качестве основы клеев?

Амидоформальдегидные полимеры и пластмассы на их основе

1. Что представляют собой амидоформальдегидные полимеры? Дайте их характеристику. Каково их назначение?
2. Какие промышленные способы получения амидоформальдегидных олигомеров вы знаете?
3. Назовите характерные особенности химизма реакции карбамида с формальдегидом. Приведите схемы реакций.
4. Напишите реакции поликонденсации меламина с формальдегидом.
5. Охарактеризуйте промышленный способ получения карбамида. Приведите схему реакции.
6. Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с карбамидо- и меламиноформальдегидными олигомерами и пластическими массами на их основе?
7. Опишите лабораторный способ получения карбамидоформальдегидного полимера. Приведите схему реакции.
8. Какова цель модификации карбамидо- и меламиноформальдегидных продуктов конденсации бутиловым спиртом?
9. В чем разница между меламино- и карбамидоформальдегидными продуктами поликонденсации?
10. Что такое смешанные фенолоформальдегидные полимеры? Расскажите о методах их получения.

Олиго- и полиэпоксиды и пластмассы на их основе

1. Напишите структурную формулу полиэпоксида.
2. Что является исходным сырьем для получения полиэпоксидов?
3. Приведите схемы реакций получения олиго- и полиэпоксидов.
4. От каких условий зависит молекулярная масса олигомеров?
5. Какие вещества являются отвердителями для эпоксидов?
6. Поясните, какое влияние на свойства полиэпоксидов оказывает тип отвердителя и температура отверждения.
7. Какие качественные реакции известны для эпоксисоединений?
8. Расскажите, какая реакция лежит в основе количественного определения веществ, которые содержат эпоксигруппу.
9. Напишите реакцию отверждения полиэпоксидов.



10. В чем сущность способа изготовления и какое значение имеет состав заливочных компаундов на основе полиэпоксидов? Назовите направления их применения.

11. Приведите реакции отверждения олигоэпоксидов разными веществами.

12. Какие способы получения стеклотекстолита на основе олигоэпоксида и фенолоформальдегидного резолы вы знаете?

Сложные полиэфиры и пластмассы на их основе

1. Дайте характеристику свойств полиэфиры, назовите направления их использования.

2. Какие виды поликонденсации применяют для получения полиэфиры?

3. Приведите основы синтеза полиэфиры, которые получают методом равновесной поликонденсации.

4. Опишите технологию производства полиэфиры методом неравновесной поликонденсации.

5. Какой промышленный способ получения полиэфиры вы знаете?

6. Перечислите промышленные способы получения сырья для производства полиэфиры.

7. Как определяют степень завершения реакции переэтерификации?

8. Что такое кислотное, эфирное, гидроксильное числа, число омыления?

9. Какие меры техники безопасности необходимо соблюдать при производстве полиэфиры?

10. Приведите схему реакции получения полиэфиры из фталевого ангидрида и этиленгликоля.

11. Напишите схему реакции взаимодействия фталевого ангидрида и глицерина. Объясните двухстадийный способ синтеза глифталевого олигомера и возможность его отверждения.

12. Составьте схему реакции взаимодействия фталевого ангидрида и пентаэритрита. Опишите свойства полученного полиэфиры.

13. Как осуществляется модификация глифталей?

14. Приведите три способа получения полиэтилентерефталата и дайте их оценку.

15. Как меняются свойства пленки при вытяжке?

16. Какие условия необходимы для получения полиэфира методом равновесной поликонденсации?

17. Опишите методы модификации полиэфиров (синтез глифталей) и их назначение.

18. Перечислите основные компоненты для получения ненасыщенных полиэфиров.

19. Какие особенности характерны для процесса получения ненасыщенных смол?

20. Назовите свойства, которыми характеризуются ненасыщенные полиэфиры.

21. Приведите рецептуры связующего для стеклопластиков на основе ненасыщенных полиэфиров.

Полиамиды

1. В чем отличия полиамидов от других гетероцепных полимеров? Дайте их характеристику.

2. Какие реакции поликонденсации приводят к образованию полиамидов? Опишите механизм реакции.

3. Как получают полиамиды из солей алифатических диаминов и дикарбоновых кислот?

4. Чем объясняется то, что ароматические диамины не дают солей с дикарбоновыми кислотами?

5. Почему проведение реакции в расплаве ароматических диаминов с дикарбоновыми кислотами не дает возможности получения высокомолекулярных продуктов?

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. В каждой лаборатории должен быть специальный шкаф-аптечка.
5. По окончании работы в лаборатории необходимо выключить подачу воды, сжатого воздуха, а также 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:
 - при резании стеклянных трубок необходимо предварительно надрезать их напильником и переломить в месте надреза, защитив руки полотенцем;
 - вставляя стеклянную трубку в резиновую пробку или надевая резиновую трубку на стеклянную, следует защитить руки полотенцем во избежание ранения от поломки стекла; концы трубки рекомендуется смочить водой, глицерином.
2. При переносе сосуда с горячей жидкостью целесообразно 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 серной кислоты ее следует приливать в воду при непрерывном перемешивании. Запрещается приливать воду в кислоту.

3. Растворять щелочи необходимо медленно, добавляя в воду небольшие количества щелочи при непрерывном перемешивании. Щелочь следует брать шпателем или ложкой.

4. Отработанные растворы кислот и щелочей необходимо собирать отдельно в специальные емкости. Запрещается сливать их в раковину!

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

6. Растворы кислот и щелочей строго запрещается набирать в пипетки ртом – для этого служат резиновые груши.

7. Хромовая смесь (хромпик) вызывает сильные ожоги, поэтому при мытье посуды важно 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 с помощью водяных или масляных бань. Не разрешается нагревать сосуды с находящимися в них огнеопасными жидкостями непосредственно на открытом огне.

3. Возбраняется выливать горючие жидкости в канализацию. Отработанные горючие жидкости необходимо собирать в специальные закрытые емкости, находящиеся в вытяжном шкафу.

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

5. Пероксиды являются неустойчивыми веществами, многие из них способны разлагаться со взрывом. Взрыв может быть вызван



сотрясением, трением, нагреванием. При работе с пероксидами важно строго выполнять определенные правила и применять индивидуальные средства защиты (щиток на лицо, толстые резиновые перчатки, защитный экран из оргстекла).

6. Пары многих веществ оказывают вредное воздействие на человеческий организм. Из них следует особо отметить пары брома, ртути, а также метанола, 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, а место, где была пролита ртуть, обработать 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 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 устанавливают вдали от источника тепла и в местах, закрытых от попадания прямых солнечных лучей. Кислородные баллоны размещают в местах, исключающих попадание на них масла, жира и промасленной ветоши. 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:

- работа в лаборатории должна проводиться только при исправном электрооборудовании;
- запрещается переносить включенные приборы;
- в случае перерыва в подаче тока все электроприборы должны быть выключены.

Первая помощь пострадавшим

При несчастных случаях в химических лабораториях важно принять следующие меры.

1. В случае отравления пострадавшего следует быстро вывести из загазованной атмосферы на свежий воздух. При потере сознания необходимо сделать искусственное дыхание.

2. При термических ожогах обожженное место следует охладить проточной водой и наложить повязку с мазью от ожогов.

3. В случае получения химических ожогов нужно удалить с кожи химическое вещество, а затем пораженный участок тела обработать большим количеством проточной воды.

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

5. В случае поражения электрическим током, если пострадавший остался под ним, необходимо 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

1. Браун, Д. Практическое руководство по синтезу и исследованию свойств полимеров / Д. Браун, Г. Шердрон, В. Керн. – М.: Химия, 1976. – 256 с.

2. Григорьев, А. П. Лабораторный практикум по технологии пластических масс / А. П. Григорьев, О. Я. Федотова. – М.: Высш. шк., 1986. – 495 с.

3. Геллер, Б. Э. Практическое руководство по физикохимии волокнообразующих полимеров: учеб. пособие / Б. Э. Геллер, А. А. Геллер, В. Г. Чиртулов. – 2-е изд. – М.: Химия, 1996. – 432 с.

4. Практикум по химии и физике полимеров: учеб. пособие / Н. И. Аввакумов [и др.]; под ред. В. Ф. Куренкова. – М.: Химия, 1990. – 304 с.

5. Круцько, Э. Ц. Тэхналогія пластычных мас / Э. Ц. Круцько, М. Р. Пракапчук, А. А. Марцінкевіч. – Мінск: БДТУ, 2000. – 98 с.

6. Тэхналогія пластычных мас / склад.: Э. Ц. Круцько, М. Р. Пракапчук, І. І. Глоба. – Мінск: БДТУ, 1997. – 38 с.

7. Мартинкевич, А. А. Химия и технология пленкообразующих веществ. Лабораторный практикум / А. А. Мартинкевич, Н. Р. Прокопчук, Э. Т. Круцько. – Минск: БГТУ, 2002. – 66 с.

8. Прокопчук, Н. Р. Химия и физика полимеров. Лабораторный практикум / Н. Р. Прокопчук, О. М. Касперович. – Минск: БГТУ, 2010. – 98 с.

9. Сорокин, М. Ф. Практикум по химии и технологии пленкообразующих веществ / М. Ф. Сорокин, К. А. Лялюшко. – М.: Химия, 1971. – 264 с.

10. Торопцева, А. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / А. М. Торопцева, К. В. Белгородская, В. М. Бондаренко. – Л.: Химия, 1972. – 416 с.

11. Оболенская, А. В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: учеб. пособие / А. В. Оболенская, З. П. Ельницкая, А. А. Леонович. – М.: Экология, 1991. – 320 с.

12. Ровкина, Н. М. Лабораторный практикум по химии и технологии полимеров. В 2 ч. Ч. 2. Исходные реагенты для получения полимеров: учеб. пособие / Н. М. Ровкина, А. А. Ляпков. – Томск: Изд-во Томск. политехн. ун-та, 2008. – 275 с.

13. Иванчев, С. С. Радикальная полимеризация / С. С. Иванчев. – Л.: Химия, 1985. – 280 с.
14. Елисеева, В. И. Полимерные дисперсии / В. И. Елисеева. – М.: Химия, 1980. – 296 с.
15. Соколов, Б. Л. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации / Б. Л. Соколов. – М.: Химия, 1979. – 293 с.
16. Иржик, В. И. Сетчатые полимеры: синтез, структура и свойства / В. И. Иржик, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопов. – М.: Наука, 1979. – 248 с.
17. Лосев, И. П. Химия синтетических смол / И. П. Лосев, Е. В. Тростянская. – М.: Химия, 1971. – 640 с.
18. Соломон, Д. Г. Химия органических пленкообразователей / Д. Г. Соломон. – М.: Химия, 1971. – 320 с.
19. Шишонок, М. В. Высокомолекулярные соединения / М. В. Шишонок. – Минск: Выш. шк., 2012. – 535 с.
20. Киреев, В. В. Высокомолекулярные соединения: учеб. для вузов / В. В. Киреев. – М.: Высш. шк., 1992. – 512 с.
21. Семчиков, Ю. Д. Высокомолекулярные соединения: учеб. для вузов / Ю. Д. Семчиков. – 2-е изд. – М.: Издат. центр «Академия», 2005. – 368 с.
22. Стрепихеев, А. А. Основы химии высокомолекулярных соединений: учеб. пособие / А. А. Стрепихеев, В. А. Дервицкая. – М.: Химия, 1976. – 440 с.
23. Технология пластических масс / под ред. В. В. Коршака. – М.: Химия, 1985. – 560 с.
24. Шур, А. М. Высокомолекулярные соединения / А. М. Шур. – М.: Высш. шк., 1981. – 510 с.
25. Тагер, А. А. Физико-химия полимеров / А. А. Тагер; под ред. А. А. Аскадского. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Научный мир, 2007. – 576 с.
26. Тугов, И. И. Химия и физика полимеров / И. И. Тугов, Г. И. Кастрькина. – М.: Химия, 1989. – 432 с.
27. Оудиан, Д. Основы химии полимеров / Д. Оудиан. – М.: Мир, 1974. – 612 с.
28. Минченко, Т. В. Основы химии и физики полимеров: учеб. пособие / Т. В. Минченко. – Витебск: ВГТУ, 2005. – 252 с.
29. Аскадский, А. А. Химическое строение и физические свойства полимеров / А. А. Аскадский, Ю. М. Матвеев. – М.: Химия, 1983. – 248 с.

30. Кулезнев, В. Н. Химия и физика полимеров / В. Н. Кулезнев, В. А. Шершнеv. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Колос, 2007. – 367 с.

31. Кулезнев, В. В. Смеси и сплавы полимеров / В. В. Кулезнев. – СПб.: Научные основы и технологии, 2013. – 216 с.

32. Пол, Д. Р. Полимерные смеси: в 2 т. / Д. Р. Пол, К. Б. Бакнелл; пер. с англ.; под ред. В. Н. Кулезнева. – СПб.: Научные основы и технологии, 2009. – Т. 1: Систематика. – 618 с.

33. Пол, Д. Р. Полимерные смеси: в 2 т. / Д. Р. Пол, К. Б. Бакнелл; пер. с англ.; под ред. В. Н. Кулезнева. – СПб.: Научные основы и технологии, 2009. – Т. 2: Функциональные свойства. – 606 с.

34. Технические свойства полимерных материалов / В. В. Бурлов [и др.]; под общ. ред. В. К. Крыжановского. – СПб.: Профессия, 2003. – 240 с.

Учебное издание

Глоба Анастасия Ивановна
Крутько Эльвира Тихоновна

**ТЕХНОЛОГИЯ
ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС**
Лабораторный практикум

Учебно-методическое пособие

Редактор *Е. С. Ватевичкина*
Компьютерная верстка *Е. В. Ильченко*
Дизайн обложки *П. П. Падалец*
Корректор *Е. С. Ватевичкина*

Подписано в печать 29.06.2020. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать ризографическая.
Усл. печ. л. 9,1. Уч.-изд. л. 9,4.
Тираж 50 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/227 от 20.03.2014.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.