

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ХИМИЯ И ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ

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»*

Минск 2021

УДК 678.01(076.5)
ББК 35.71я73
Х46

Авторы:

*Н. Р. Прокопчук, О. М. Касперович,
О. А. Кротова, А. В. Лешкевич*

Рецензенты:

кафедра процессов горения и взрыва
государственного учреждения образования «Университет
гражданской защиты МЧС Республики Беларусь»
(кандидат химических наук, доцент,
профессор кафедры *О. В. Рева*);
кандидат технических наук, начальник производства
ООО «Бау-Синтез» *П. П. Казаков*

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

Химия и физика полимеров. Лабораторный практикум :
Х46 учеб.-метод. пособие для студентов специальности
1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ,
материалов и изделий» / Н. Р. Прокопчук [и др.]. – Минск :
БГТУ, 2021. – 126 с.
ISBN 978-985-530-890-5.

В учебно-методическом пособии рассмотрены теоретические основы проводимых лабораторных работ, методики их выполнения. Представлены схемы применяемых лабораторных установок, порядок проведения лабораторных работ, контрольные вопросы для допуска и защиты работ, изложены правила техники безопасности. Издание является основой для изучения дисциплин «Химия полимеров», «Физика полимеров».

**УДК 678.01(076.5)
ББК 35.71я73**

ISBN 978-985-530-890-5 © УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2021
© Прокопчук Н. Р., Касперович О. М.,
Кротова О. А., Лешкевич А. В., 2021



ПРЕДИСЛОВИЕ

Данное учебно-методическое пособие предназначено для углубления и закрепления знаний, полученных студентами при изучении теоретических курсов «Химия полимеров» и «Физика полимеров».

В пособии приведены основные способы синтеза полимерных материалов по механизмам реакций полимеризации, поликонденсации, полимераналогичных превращений. Изложены важнейшие методики анализа полимеров и определения их деформационно-прочностных свойств.

Каждая глава включает краткую теоретическую часть, методику выполнения работы, область применения получаемого полимера, а также вопросы для допуска и защиты лабораторных работ.

Перед выполнением лабораторной работы студент должен ознакомиться с теорией, содержанием работы, устройством лабораторной установки, методикой выполнения работы, а также с инструкцией по технике безопасности и охране труда.

К каждой последующей работе можно приступить только после защиты предыдущей.

По окончании каждой работы студент представляет преподавателю оформленный отчет, который должен включать:

- название, номер и цель лабораторной работы;
- перечень оборудования и реактивов, используемые для проведения работы;
- схему лабораторной установки;
- расчетные формулы;
- краткое теоретическое введение с указанием формул и химических реакций;
- порядок выполнения работы;
- графические зависимости, построенные по результатам экспериментальных наблюдений;
- выводы по работе.



ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Общие правила работы в химической лаборатории

1. К выполнению лабораторных работ допускаются студенты, прошедшие инструктаж по технике безопасности и расписавшиеся в специальном журнале. За нарушение правил техники безопасности студенты отстраняются от выполнения работ.

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

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

4. Курение в химических лабораториях запрещено.

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

6. Каждый студент должен работать на закрепленном за ним рабочем месте. Переход на другое рабочее место без разрешения преподавателя не допускается.

7. Приступать к работе можно только после разрешения преподавателя.

8. Лабораторные работы необходимо проводить в халате с застегнутыми рукавами.

9. Студентам запрещается работать в лаборатории в отсутствие преподавателя и лаборанта.

10. Перед началом работы студент должен провести осмотр рабочего места, проверить исправность оборудования, приборов, убедиться в целостности лабораторной посуды.

11. При обнаружении неисправностей оборудования, приспособлений и инструмента в начале или в ходе работы студент должен сообщить преподавателю или лаборанту.

12. В лабораториях запрещено создавать шум, хранить пищевые продукты, принимать пищу.

13. По окончании работы в лаборатории необходимо выключить подачу воды, сжатого воздуха, а также применяющиеся электроприборы, привести в порядок свое рабочее место, вымыть и сдать лабораторную посуду, приборы, инструмент.

Правила работы со стеклянной химической посудой

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

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

б) при вставлении стеклянной трубки в резиновую пробку или надевания резиновой трубки на стеклянную посуду необходимо защитить руки полотенцем во избежание ранения от поломки стекла, концы трубки рекомендуется смочить водой, глицерином.

2. При переносе сосуда с горячей жидкостью следует пользоваться полотенцем и держать сосуд обеими руками.

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

Правила работы с кислотами и щелочами

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

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

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

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

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

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

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

Правила работы с огне- и взрывоопасными веществами

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

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

3. Запрещается выливать горючие жидкости в канализацию. Отработанные горючие жидкости следует собирать в специальные закрытые емкости, находящиеся в вытяжном шкафу.

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

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

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

Особенно опасны пары ртути. Пролитую ртуть (даже в минимальных количествах) необходимо сразу же убрать при помощи стеклянной ловушки с резиновой грушей. Место, где была пролита

ртуть, обрабатывают 3%-ным раствором перманганата калия или 20%-ным водным раствором хлористого железа.

Правила работы со сжатыми газами и электроприборами

Баллоны со сжатыми, сжиженными и растворенными газами широко используются в химических лабораториях. Их следует устанавливать в вертикальном положении в стойке и прочно прикреплять к рабочему столу с помощью хомутов. При этом штуцер и редуктор направляют в сторону, где нет людей. Баллоны устанавливаются вдали от источника тепла и в местах, закрытых от попадания прямых солнечных лучей. Кислородные баллоны устанавливают в местах, исключающих попадание на них масла, жира и промасленных тряпок. Газ из баллона расходуется только через редуктор. Открывать и закрывать вентили баллонов нужно плавно и медленно. Сначала открывается вентиль, а затем – редукторный клапан. При закрывании порядок обратный.

При работе с электрооборудованием и электроприборами возможны случаи поражения людей электрическим током и возникновения пожара или взрыва, причинами которых могут быть работы при неисправном электрооборудовании. Во избежание этого необходимо соблюдать следующие правила:

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

Первая помощь пострадавшим

При несчастных случаях в химических лабораториях необходимо принять следующие меры.

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

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

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

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

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



Глава 1

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ

Синтетические полимеры на практике получают из низкомолекулярных соединений или мономеров двумя способами – полимеризацией и поликонденсацией.

Полимеризация – это процесс получения высокомолекулярных соединений (ВМС), при котором макромолекула образуется путем последовательного присоединения молекул одного или нескольких мономеров к растущему активному центру, расположенному на конце растущей цепи. По числу участвующих в полимеризации мономеров различают процессы гомополимеризации (один мономер) и сополимеризации (два и более мономеров).

При полимеризации макромолекулы образуются в результате раскрытия ненасыщенных (кратных) связей или циклов мономеров, при этом химический состав мономеров и элементарного звена образующегося полимера одинаков (рис. 1.1).

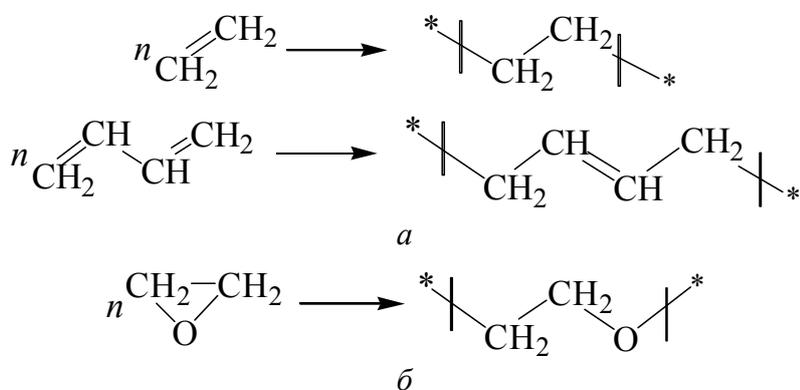


Рис. 1.1. Мономеры, вступающие в реакцию полимеризации:
а – соединения, содержащие кратные связи; *б* – циклические соединения

Из реакции полимеризации наиболее распространена полимеризация мономеров, содержащих двойные углерод-углеродные (C=C) связи. В зависимости от природы активного центра различают радикальную и ионную полимеризацию.



1.1. Радикальная полимеризация

Радикальная полимеризация – это такой процесс получения ВМС, в котором рост цепи осуществляется путем последовательного присоединения молекул мономера к растущему активному центру, в качестве которого выступает свободный радикал. Свободный радикал представляет собой реакционноспособную частицу (группа атомов) с неспаренным электроном. Если же активным центром при полимеризации являются ионы – в этом случае реализуется *ионная (катионная или анионная) полимеризация*.

Радикальная полимеризация является одним из наиболее распространенных методов синтеза полимеров. Реакции радикальной полимеризации являются цепными процессами, и, как и все цепные процессы, они характеризуются наличием трех *элементарных стадий*, отличающихся энергией активации и скоростью: образование активного центра (инициирование реакции), рост цепи, обрыв цепи.

Наиболее энергоемкой и самой медленной является первая стадия – энергия активации стадии инициирования – $E_{\text{иниц}} = 125\text{--}170$ кДж/моль. Энергия активации стадии роста цепи составляет $E_{\text{роста}} = 12\text{--}40$ кДж/моль. Энергия активации стадии обрыва цепи составляет $E_{\text{обр}} = 0\text{--}16,8$ кДж/моль.

Инициирование радикальной полимеризации может осуществляться различными физическими и химическими приемами, однако общей чертой всех этих приемов является то, что в результате воздействий на молекулу различных факторов происходит гомолитический разрыв С–С-связи, входящей в состав этой молекулы:

1) *термическое* инициирование осуществляется нагревом мономера до температуры около 150°C . Разрыв связи в мономере идет следующим образом (рис. 1.2).

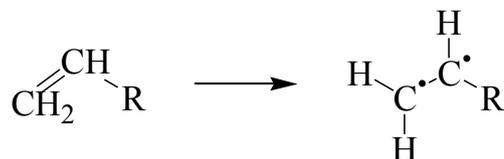


Рис. 1.2. Термическое инициирование реакции радикальной полимеризации

Впоследствии образовавшийся бирадикал превращается в монорадикал, к которому и идет дальнейшее присоединение мономеров. Кроме того, при повышенной температуре на радикалы могут разлагаться не только молекулы мономера, но и молекулы любых примесных веществ, которые могут присутствовать в реакционной среде. На практике установлено, что скорость термического инициирования пропорциональна квадрату концентрации мономера (реакция второго порядка). Такой способ инициирования используется довольно редко;

2) *фотохимическое* инициирование осуществляется за счет облучения мономера УФ-излучением с длиной волны $\lambda < 400$ нм. Разрыв связи в мономере идет следующим образом (рис. 1.3).

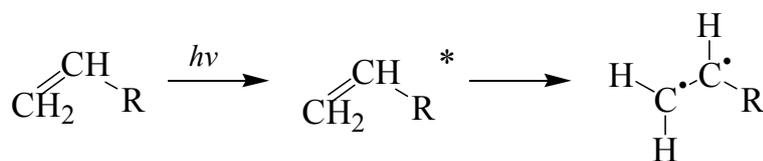
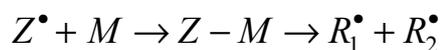
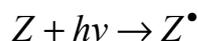


Рис. 1.3. Фотохимическое инициирование реакции радикальной полимеризации

В этом случае на промежуточной стадии процесса образуется возбужденная молекула мономера, которая впоследствии превращается в бирадикал, превращающийся затем в монорадикал. В качестве источника УФ-излучения могут использоваться солнечный свет или искусственные источники в виде кварцевых ламп.

Если мономер не может поглощать излучения из указанного диапазона, то для образования радикала в мономер дополнительно вводят *фотосенсибилизатор* (Z) – это соединение, передающее энергию ($E_{\text{возб}}$) молекуле, непосредственно не поглощающей излучение:



На практике определено, что скорость фотоиницирования пропорциональна квадратному корню от интенсивности облучения и концентрации фотосенсибилизатора;

3) *радиационное* инициирование осуществляется под действием излучения высокой энергии, т. е. рентгеновского излучения, фотонов, γ -лучей, потока ускоренных электронов. При таком

способе возможно образование различных типов активных центров (радикалов, катионов и анионов) из молекул мономеров и любых примесей, содержащихся в реакционной среде. При умеренных температурах в умеренно полярных средах осуществляется радикальная полимеризация. Чаще всего для инициирования используются изотопные источники γ -лучей, например Co^{60} . Под действием γ -лучей молекула мономера сперва переходит в возбужденное состояние, а затем уже превращается в радикал;

4) *химическое* инициирование осуществляется введением в полимеризационную систему в небольшом количестве (до 1%) специальных добавок (*инициаторов*), которые представляют собой вещества со слабыми ковалентными связями. Подобные вещества легко распадаются под действием повышенной температуры (термическое разложение) с образованием радикалов. Для таких целей могут использоваться многие классы органических и неорганических соединений, но чаще всего применяют вещества, содержащие связь O–O (органические и неорганические пероксиды и гидропероксиды), персульфаты, пербораты, а также азо- и диазосоединения. Температура разложения пероксидов составляет обычно 90–100°C, а температура разложения диазосоединений – 50–70°C.

В промышленных условиях чаще всего реализуется именно химический способ инициирования реакции радикальной полимеризации.

Самым распространенным инициатором является пероксид бензоила (рис. 1.4).

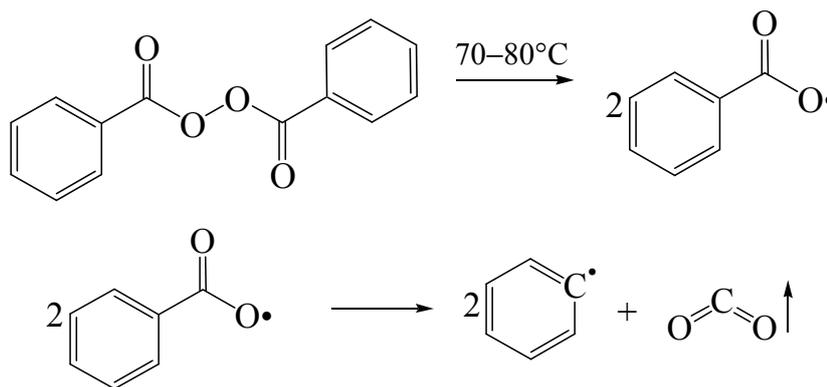
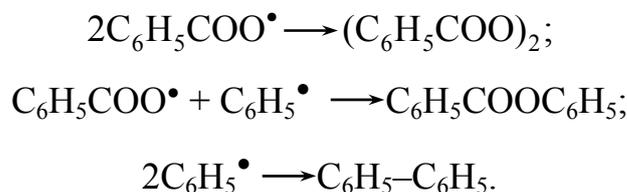


Рис. 1.4. Схема разложения пероксида бензоила при химическом инициировании реакции радикальной полимеризации

Оба типа полученных радикалов могут участвовать в иницировании процесса полимеризации, однако наряду с основной реакцией радикалы могут участвовать и в побочных процессах:



Зачастую в качестве инициатора используется гидропероксид изопропилбензола (рис. 1.5).

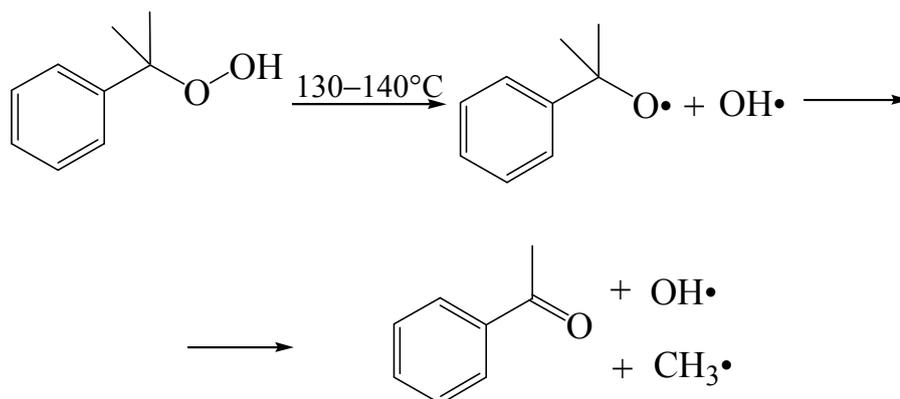


Рис. 1.5. Схема разложения гидропероксида изопропилбензола при химическом иницировании реакции радикальной полимеризации

Кроме этого, для иницирования часто используется динитрил азодиизомасляной кислоты (рис. 1.6).

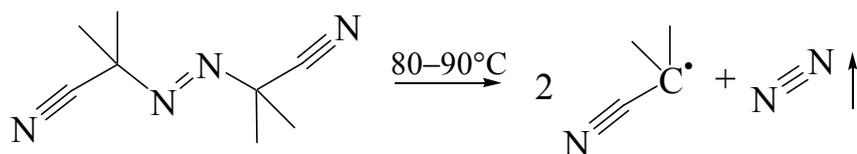


Рис. 1.6. Схема разложения динитрила азодиизомасляной кислоты при химическом иницировании реакции радикальной полимеризации

В качестве альтернативы можно иницировать полимеризацию следующим радикалом (рис. 1.7).

Кроме того, активный центр – радикал – может образовываться также в результате разложения персульфата аммония (рис. 1.8).

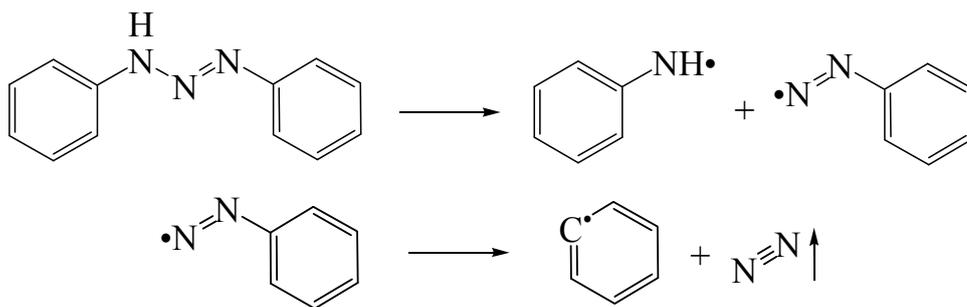


Рис. 1.7. Схема химического инициирования реакции радикальной полимеризации

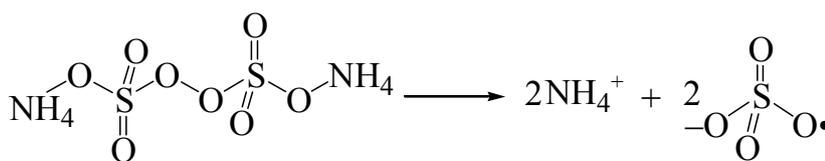


Рис. 1.8. Схема химического инициирования реакции радикальной полимеризации с помощью персульфата аммония

Основным недостатком большинства инициаторов является то, что при их использовании процесс полимеризации приходится проводить при повышенных температурах. Низкотемпературная полимеризация, которая приводит к образованию регулярных полимеров, а также применяется для формирования лакокрасочных покрытий, осуществляется при использовании в качестве инициаторов так называемых *окислительно-восстановительных систем* (рис. 1.9), которые включают инициатор и промотор (ускоритель распада инициатора). Чаще всего в качестве таких систем применяют пероксиды или гидропероксиды с закисными солями металлов с переменной валентностью (реактив Фентона). Рабочая температура инициирования при этом снижается до 50°C , а иногда и до комнатной температуры. Это объясняется существенным уменьшением энергии активации реакции инициирования со 125–170 кДж/моль до 50–84 кДж/моль.

Рост цепи при полимеризации заключается в последовательном присоединении молекул мономера к активному центру (в случае радикальной полимеризации – это свободный радикал) растущей макромолекулы (рис. 1.10).

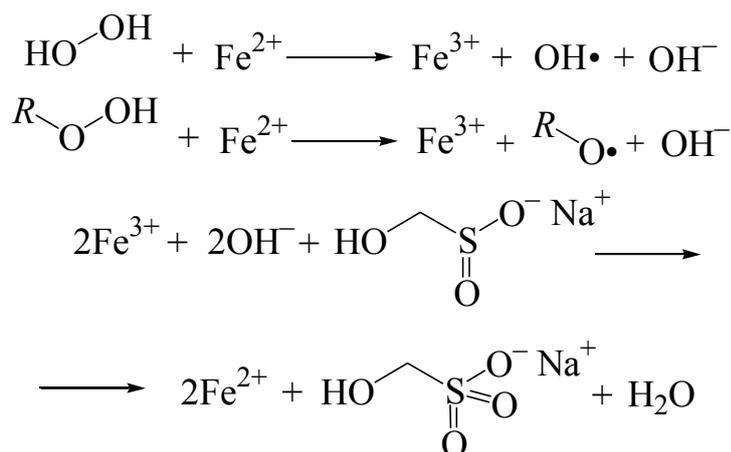


Рис. 1.9. Схема иницирования реакции радикальной полимеризации с помощью окислительно-восстановительных систем

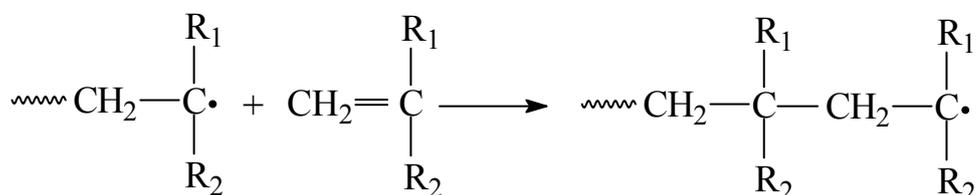


Рис. 1.10. Схема реакции роста цепи при радикальной полимеризации

В результате реакции роста цепи происходит гомолитический разрыв π -связи в молекуле мономера и образуется новая σ -связь с неспаренным электроном свободного радикала. При этом неспаренный электрон локализуется на *концевом атоме углерода* присоединившегося мономера, поэтому такая растущая цепь сама становится радикалом и реакционная способность ее не изменяется.

На стадии роста цепи одновременно с основным процессом формирования полимерной молекулы и регенерации активного центра протекает побочный процесс, который называют реакцией передачи цепи. *Передача цепи* – это взаимодействие растущего активного центра (радикала) с неактивной молекулой, присутствующей в системе (растворитель, полимер, мономер, примесь, специальная добавка, называемая регулятором роста цепи), в результате которого происходит стабилизация этого растущего радикала, который превращается в неактивную молекулу, и превращение в активный центр (радикал) неактивной ранее молекулы, т. е. в данном случае происходит обрыв материальной цепи, но не обрывается цепь кинетическая.

Реакции передачи цепи осуществляются различными способами:

– *реакция передачи цепи на растворитель* протекает в том случае, если растворитель содержит подвижные атомы или группировки. В этом случае возможен обрыв этих атомов по реакции обрыва цепи (рис. 1.11).

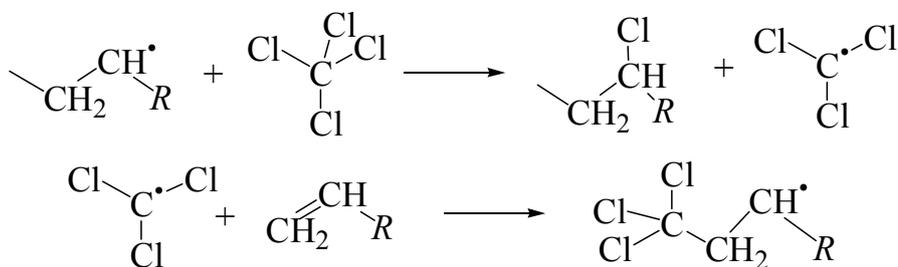


Рис. 1.11. Схема процесса передачи цепи на растворитель

Передача цепи на растворитель приводит к образованию продукта с невысокой молекулярной массой и узким молекулярно-массовым распределением;

– *реакция передачи цепи на полимер* (рис. 1.12) приводит к образованию разветвленных полимерных молекул с более высокой молекулярной массой и широким молекулярно-массовым распределением (что отрицательно сказывается на свойствах вещества), так как растущий радикал отрывает подвижный атом в полимерной молекуле, при этом получается радикал, в котором неспаренный электрон находится не на его конце, а где-то вдоль цепи. Реакция с участием этого радикала приводит к образованию бокового ответвления.

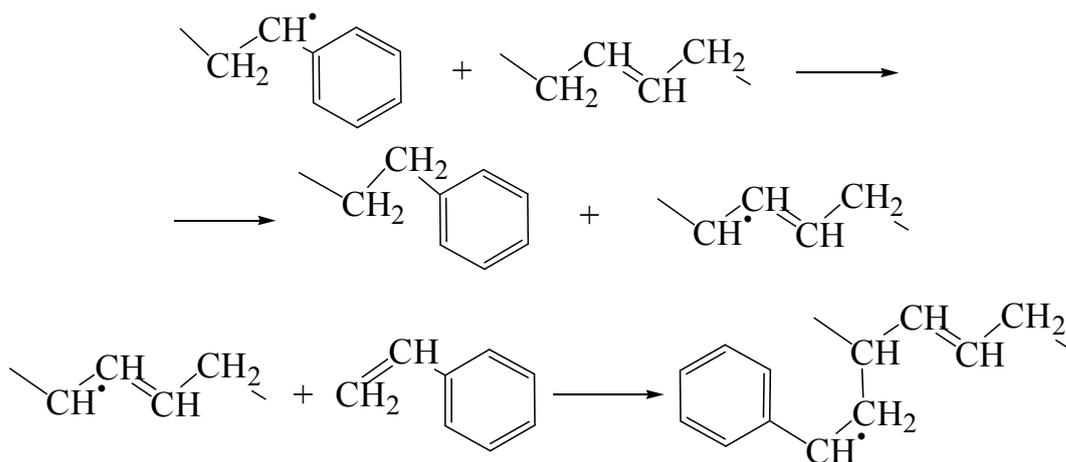


Рис. 1.12. Схема процесса передачи цепи на полимер

Передача цепи на полимер более вероятна при достаточно больших глубинах превращения мономера и повышенных температурах, так как энергия активации ее достаточно велика.

Передача цепи на полимер ухудшает физико-механические характеристики материала, так как в этом случае уменьшается межмолекулярное взаимодействие в веществе, но иногда реакция передачи цепи на полимер используется в целевом назначении;

– реакция передачи цепи на мономер приводит к получению молекул, которые не содержат осколка инициатора, к снижению молекулярной массы полимеров и выравниванию их молекулярно-массового распределения. Пример такой реакции можно представить в виде передачи цепи на винилацетат (рис. 1.13);

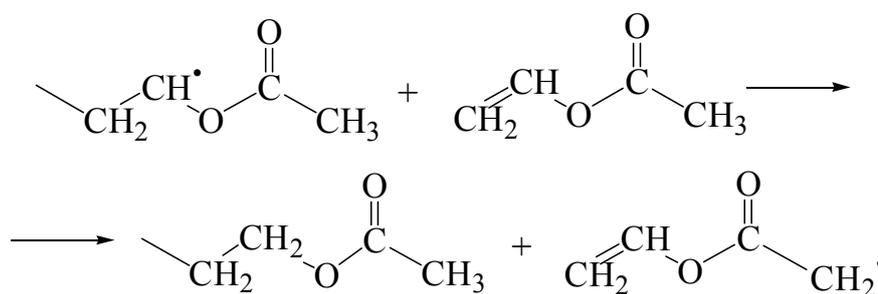


Рис. 1.13. Схема процесса передачи цепи на мономер

– возможна также реакция передачи цепи на инициатор, так называемый индуцированный распад инициатора. Если в качестве инициатора полимеризации стирола используется пероксид бензоила, то подобная реакция будет иметь вид, представленный на рис. 1.14;

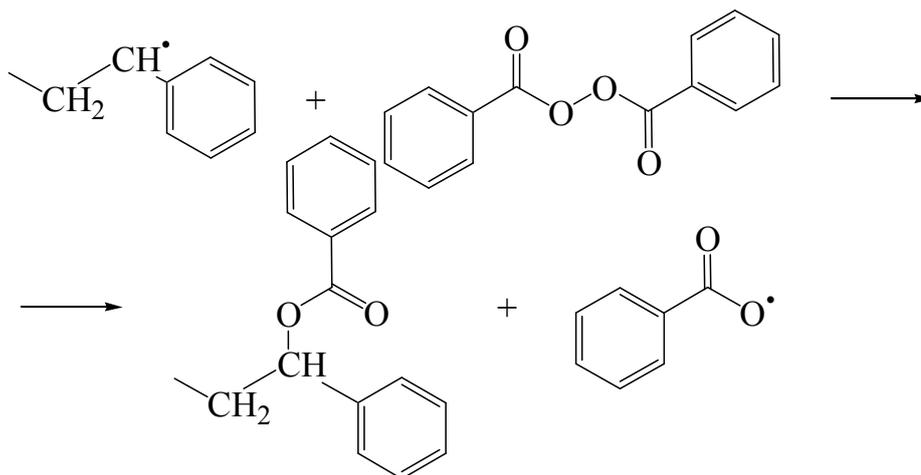


Рис. 1.14. Схема процесса передачи цепи на инициатор

– реакция передачи цепи на специальную добавку – регулятор цепи – обеспечивает возможность управления молекулярной массой полученных полимеров. Такие реакции используются, в частности, при синтезе полимеров с узким молекулярно-массовым распределением. В качестве регуляторов роста применяют хлорированные углеводороды, тиогликолевую кислоту и другие вещества, однако чаще всего в качестве таких специальных добавок используют серосодержащие соединения – меркаптаны (тиолы) (рис. 1.15). В этом случае удастся управлять величиной молекулярной массы полимера. Такая реакция широко применяется при получении синтетических каучуков;

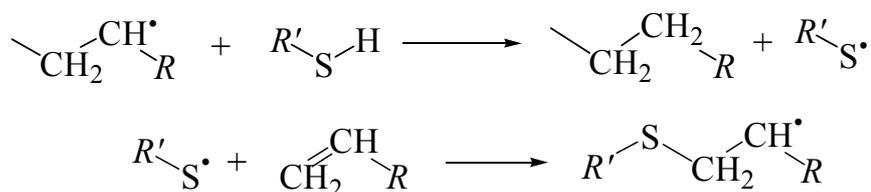


Рис. 1.15. Схема передачи цепи на меркаптаны

– специальными добавками другого рода являются так называемые ингибиторы процесса полимеризации (рис. 1.16).

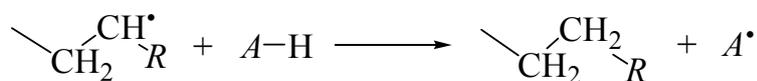


Рис. 1.16. Схема передачи цепи на ингибитор

Ингибитор – это соединение, взаимодействующее со свободными радикалами с образованием малоактивных радикалов, т. е. продуктов, не способных к продолжению роста цепи. Полученные радикалы вследствие малой активности не могут участвовать в процессе полимеризации, поэтому процесс полимеризации прекращается, и использование такого рода добавок позволяет предотвратить преждевременную полимеризацию мономера при его транспортировке и хранении. Такое явление называется ингибированием процесса полимеризации. Поскольку ингибиторы часто вводятся в мономеры, то перед осуществлением процесса полимеризации мономер зачастую необходимо тщательно очистить от примесей и добавленного ингибитора. Чаще всего в качестве ингибитора используются гидрохинон, бензохинон и другие вещества.

Присутствие ингибитора тормозит полимеризацию, и она не начинается до тех пор, пока в системе он весь не израсходуется. Период, в течение которого расходуется ингибитор, называется индукционным.

Обрыв цепи приводит к стабилизации растущих полимерных молекул. Обрыв цепи при радикальной полимеризации возможен в трех вариантах, т. е. гибель реакционного центра вследствие:

1) его взаимодействия с другим реакционным центром по механизму:



2) его взаимодействия с неактивной молекулой по механизму:



3) внутримолекулярной перестройки по механизму:



Реакции первого типа являются наиболее характерными вариантами обрыва цепи. Известно два типа таких реакций:

– реакция рекомбинации (рис. 1.17, *a*), при которой соударение двух радикалов приводит к объединению неспаренных электронов и образованию связи между ними;

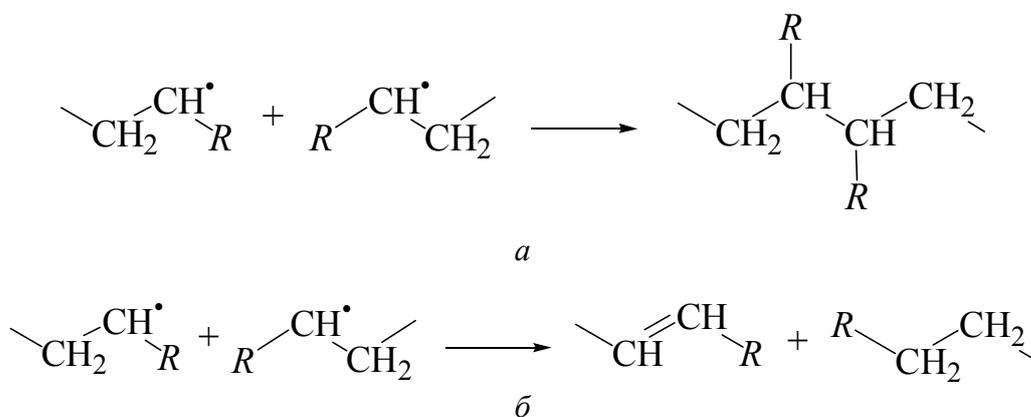


Рис. 1.17. Обрыв цепи при радикальной полимеризации по механизмам рекомбинации (*a*) и диспропорционирования (*б*)

– реакция диспропорционирования (рис. 1.17, *б*): происходит взаимодействие двух макрорадикалов с отщеплением атома водорода или галоида от концевго звена одного радикала и перехода

его к другому радикалу. При этом образуются две макромолекулы, одна из которых содержит в концевой группировке двойную связь.

Оба варианта обрыва цепи осуществляются параллельно, но одна из этих реакций является преобладающей и основной, а зависит это от активности взаимодействующих радикалов, которая в свою очередь зависит от активности мономеров. Если мономер активен, то основным вариантом обрыва цепи является реакция рекомбинации, что характерно, например, для полимеризации стирола и акрилонитрила. Если мономер является неактивным, то основным вариантом обрыва цепи является реакция диспропорционирования, что характерно, например, для случая получения полиэтилена.

Обрыв цепи может происходить при любой длине растущего макрорадикала, поэтому в процессе полимеризации образуются макромолекулы различной длины (разной степени полимеризации). Этим объясняется полидисперсность синтетических полимеров, описываемая соответствующим молекулярно-массовым распределением.

Возможен также обрыв цепи с участием осколка инициатора, при этом происходит рекомбинация радикала, а осколок инициатора становится концевой группой макромолекулы.



1.2. Технические приемы проведения полимеризации

В лабораторных и промышленных условиях процессы полимеризации реализуются разными способами:

- полимеризация в массе мономера, или блочная полимеризация;
- полимеризация в растворе;
- эмульсионная полимеризация (суспензионная и собственно эмульсионная);
- полимеризация в твердой фазе.

Выбор способа определяется требованиями, предъявляемыми к полимеру, условиями его дальнейшей переработки и применения, а также экономическими и экологическими соображениями.

Полимеризация в массе мономера, или блочная полимеризация, осуществляется, когда мономер находится в жидком или газообразном агрегатном состоянии. Если образующийся в результате реакции полимер не растворяется в исходном мономере, то он постепенно осаждается в виде порошка или пористых частиц на дне реактора. Если же полимер может растворяться в мономере, то в результате процесса образуется смешанная масса или блок запolyмеризовавшегося материала. Такую полимеризацию можно осуществлять по периодическому и непрерывному способам. Именно периодический способ дал название «блочная полимеризация», так как процессы такого типа приводят к получению полимера в виде монолитного блока, форма которого соответствует форме реакционного сосуда.

Блочная полимеризация отличается чистотой получаемого материала, что обеспечивает его высокие оптические и диэлектрические свойства и позволяет использовать для электроизоляции и в качестве органических стекол. Инициирование процесса может осуществляться химическим, фотохимическим, термическим и радиационным способами. Недостатком периодического способа блочной полимеризации является необходимость быстрого отвода тепла, выделяющегося при реакции. Сложность отвода тепла в этом случае объясняется тем, что расплавы полимеров характеризуются достаточно высокой вязкостью и низкой теплопроводностью. В точках перегрева активизируются процессы передачи цепи на полимер и другие частицы, в результате чего таким способом получают полимеры с разветвленными макромолекулами, низкой молекулярной массой и широким молекулярно-массовым распределением. Подобные полимеры имеют несколько более низкие физико-механические характеристики.

Основной недостаток периодического способа удается устранить за счет использования непрерывной блочной полимеризации, которая проводится в каскаде реакторов. Мономер, проходя через реакторы, попадает в зоны с различной температурой, повышающейся в направлении его прохождения. В процессе полимеризации масса перетекает из одного аппарата в другой с увеличением степени полимеризации материала. В последнюю зону поступает готовый полимер, там он расплавляется и выдавливается в виде жгутов, которые затем гранулируются.

Таким методом в промышленности получают полиметилметакрилат (оргстекло), полистирол, поливинилхлорид.

Полимеризацией в растворе осуществляют все процессы ионной полимеризации. Реакции протекают в среде органического растворителя, который предварительно должен быть тщательно очищен и осушен, так как вода и прочие примеси разрушают катализаторы. Полимеризация в растворе возможна по двум вариантам.

По первому, так называемому лаковому способу, получаемый полимер, как и исходный мономер, растворяется в используемом растворителе. По окончании синтеза получается лак – раствор полимера, который можно использовать для изготовления клеев, покрытий, связующих, для получения слоистых пластиков или для пропитки каких-либо материалов.

По второму способу получаемый полимер, в отличие от мономера, не растворяется в используемом растворителе и выпадает в осадок, который отфильтровывается, промывается и высушивается. Получается полимер в порошкообразном виде, который, как правило, подвергается дальнейшей грануляции. Указанный способ достаточно широко применяется в технике.

Полимеризация в растворителях способствует протеканию процесса в более мягких условиях по сравнению с блочной полимеризацией. Растворитель снижает вязкость реакционной смеси, что облегчает перемешивание и отвод избыточного тепла. Однако возрастает доля реакций передачи цепи, что приводит к понижению молекулярной массы полимера.

Недостатками этих процессов являются более сложная технологическая схема и большие затраты (очистка, сушка и регенерация растворителя, подготовка катализаторов, промывка готового полимера, затраты на обеспечение пожаро- и взрывобезопасности, экологической безопасности).

Процессы полимеризации в растворе можно осуществлять периодическим и непрерывным способами. При периодическом способе все исходные компоненты в необходимой последовательности загружаются в реактор. Далее протекает реакция, по окончании которой осуществляют выгрузку полученного продукта. Непрерывные процессы могут быть реализованы как в одном реакторе, так и в каскаде реакторов.

Полимеризация в эмульсии (собственно эмульсионная или латексная) – наиболее распространенный промышленный способ,

при котором мономер предварительно диспергируется в воде, практически не растворяющей ни мономер, ни образующийся полимер, в результате чего и получается эмульсия мономера. Для придания эмульсии устойчивости вводят эмульгаторы, в качестве которых используются различные мыла или поверхностно-активные вещества (ПАВ) – олеаты, лаураты щелочных металлов, натриевые соли ароматических и высокомолекулярных жирных сульфокислот и др. В качестве инициаторов применяют водорастворимые вещества (пероксиды, окислительно-восстановительные системы).

Латексная полимеризация проводится в таких условиях перемешивания, при которых капли мономера имеют размер 10^{-6} м, а содержание их составляет примерно 10^{10} в 1 см^3 . Молекулы эмульгатора обладают сродством и к мономеру, и к воде. Адсорбируясь на поверхности раздела, капля мономера – вода, молекулы эмульгатора снижают поверхностное натяжение, образуют плотный защитный слой, который препятствует слипанию капель мономера. При высоких концентрациях эмульгатора в реакционной среде образуются мицеллы эмульгатора. Мономер частично растворяется в мицеллах, а частично остается в системе в виде крупных капель, стабилизированных эмульгатором. Именно в мицеллах эмульгатора и начинается процесс полимеризации, потому что именно здесь вступает в контакт инициатор и растворенный внутри мицеллы мономер. Мицеллы достаточно быстро превращаются в частицы полимера, окруженные слоем эмульгатора толщиной $0,1 \text{ мкм}$, т. е. в латексные частицы.

Процесс полимеризации внутри мицеллы идет до тех пор, пока образовавшаяся частица не разрушает мицеллу и не образует латексную частицу. Освободившиеся молекулы эмульгатора создают новые мицеллы, и процесс полимеризации продолжается. По окончании полимеризации в данном случае получается дисперсия полимера в воде, так называемый латекс. Эта белая или кремового цвета масса по внешнему виду напоминает жидкую сметану, в которой невооруженным глазом латексные частички не видны.

Полимеры, получаемые эмульсионной полимеризацией, применяют либо непосредственно в виде латексов, либо в виде порошка, выделяемого из латексов коагуляцией электролитами – солями или кислотами. Выделенный продукт промывается, отжимается, высушивается.

Преимущества такой полимеризации заключаются в следующем:
– высокая скорость процесса и высокая степень полимеризации полимера, а также выход полимера;

– возможность проведения процесса полимеризации при более низких температурах и использования окислительно-восстановительных систем инициирования;

– образующийся полимер имеет более высокую молекулярную массу, поскольку в полимер-мономерных частицах затруднены реакции обрыва цепи;

– полимер имеет более узкое молекулярно-массовое распределение.

Однако процесс латексной полимеризации имеет также и недостатки:

– сложная технологическая схема, что обусловлено введением большого количества веществ;

– присутствие в полимеризационной системе большого числа компонентов, что обуславливает высокую зольность получаемого продукта, т. е. продукт является загрязненным (например, эмульгатором), а это объясняет плохие диэлектрические свойства материалов.

Полимеризация в суспензии (бисерная, или гранульная) по технологическому оформлению аналогична эмульсионной полимеризации, но, в отличие от последней, образование полимера происходит не в мицеллах, а в каплях чистого мономера. При этом мономер диспергируют в воде в виде мелких капель. Устойчивость дисперсии достигается механическим перемешиванием и введением в реакционную систему стабилизаторов – водорастворимых высокомолекулярных соединений (желатин, поливиниловый спирт, карбоксиметилцеллюлоза и др.). Для полимеризации применяют инициаторы, растворимые в мономере. Размеры капель мономера – от 0,01 до 0,50 мм. Процесс полимеризации осуществляют в каплях мономера, распределенных в воде, которые можно рассматривать как микрореакторы блочной полимеризации. Однако эта полимеризация лишена недостатков блочной полимеризации, связанных с плохим теплоотводом. Образующийся полимер представляет собой шарообразные частицы (гранулы, бисер). Полимер отделяют от воды фильтрованием, промывают и сушат.

Полимеры, синтезируемые в суспензии, имеют более высокие диэлектрические характеристики по сравнению с полимерами,

полученными в эмульсии, а изделия из них имеют большую степень прозрачности. Недостатком метода суспензионной полимеризации является то, что получаемые таким способом полимеры необходимо отмывать от остатков эмульгатора. Методом суспензионной полимеризации в промышленности получается поливинилхлорид, поливинилацетат, полистирол, полиметилметакрилат.

Полимеризация в твердой фазе осуществляется при физическом иницировании при температуре, близкой к температуре плавления кристаллического мономера. Часто скорость полимеризации приближается к скорости взрыва. Однако промышленного значения этот вариант не имеет, а используется исключительно в научных целях.

Лабораторная работа № 1

БЛОЧНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ ИНИЦИАТОРА

Цель работы: изучить механизм радикальной полимеризации в присутствии инициаторов на примере метилметакрилата и пероксида бензоила; получить полиметилметакрилат блочной полимеризацией.

Исходные вещества:

- метилметакрилат (рис. 1.18) – 10 г;
- пероксид бензоила (рис. 1.19) – 0,05 г.

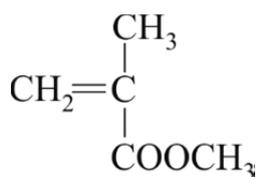


Рис. 1.18. Метилметакрилат

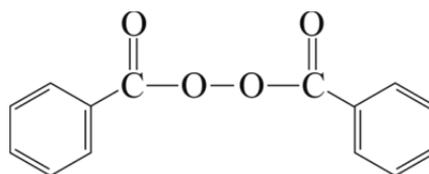


Рис. 1.19. Пероксид бензоила

Метилметакрилат представляет собой бесцветную жидкость с характерным запахом. Непосредственно метилметакрилат является горючим, легковоспламеняющимся продуктом, поэтому при работе с ним необходимо тщательно соблюдать правила противопожарной безопасности. С воздухом пары метилметакрилата образуют взрывоопасные смеси. Поэтому в рабочем

помещении не должно быть открытого пламени и искр. Попадая через дыхательные пути и кожу в организм человека, метилметакрилат может оказывать угнетающее действие на центральную нервную систему, печень, почки; вызывать аллергические реакции глаз, кожи, носа, горла, сильную головную боль, тошноту, дерматит при длительном или многократном контакте.

Пероксид бензоила – легковоспламеняющееся и чрезвычайно взрывоопасное твердое вещество, разлагается со взрывом при ударе, трении или сотрясении. Может взрываться при нагревании выше 103–105°C. Вещество является сильным окислителем и бурно реагирует с горючими материалами и восстановителями. При попадании на кожу и слизистые оболочки вызывает ожоги.

Оборудование: ампулы стеклянные – 6 шт.; стаканы химические емкостью 50 мл – 2 шт. и 250 мл – 2 шт.; шприц медицинский; шпатель; стеклянные палочки; спиртовка; термостат; технические весы.

Порядок выполнения работы

1. Указанное количество пероксида бензоила растворить в метилметакрилате.

2. Полученным раствором с помощью шприца заполнить ампулы из тугоплавкого стекла не более чем на 3/4 объема. Заполненные ампулы составить в стакан на 250 мл.

3. Запаять ампулы с помощью газовой горелки и составить во второй стакан на 250 мл. *При запайвании ампул необходимо соблюдать правила техники безопасности.*

4. Проверить герметичность ампул и поместить их в водяной термостат. Полимеризацию в термостате проводят при температуре 70–80°C в течение 2–3 ч.

5. Извлечь ампулы из термостата и после их охлаждения вскрыть. *Выемка ампул из термостата производится осторожно в защитных очках, в перчатках или руками, защищенными полотенцем.*

Для получения окрашенных образцов блочного полиметилметакрилата в исходный раствор мономера с инициатором ввести пигмент.

Задание

Написать схемы реакций элементарных стадий процесса радикальной полимеризации метилметакрилата, инициируемого пероксидом бензоила.

Вопросы для допуска к лабораторной работе

1. К какому типу инициирования относится инициирование с помощью пероксида бензоила? Схема распада пероксида бензоила.
2. Основные элементарные стадии радикальной полимеризации метилметакрилата.
3. Техника безопасности при работе с метилметакрилатом и пероксидом бензоила.
4. Каковы достоинства и недостатки блочной полимеризации?
5. Назовите области использования полиметилметакрилата.

Лабораторная работа № 2

ПОЛУЧЕНИЕ СОПОЛИМЕРА МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА СО СТИРОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ ПЕРСУЛЬФАТА АММОНИЯ

Цель работы: изучить механизм процесса сополимеризации; получить статистический сополимер стирола и метилметакрилата; выполнить анализ сополимера.

Исходные вещества:

- метилметакрилат (рис. 1.18) – 15 г;
- стирол (рис. 1.20) – 15 г;
- персульфат аммония – 0,5 г;
- вода дистиллированная – 100 г.

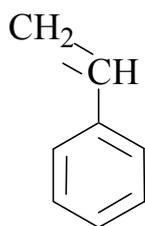


Рис. 1.20. Стирол

Стирол – яд общетоксического действия, он обладает раздражающим, мутагенным и канцерогенным эффектом и имеет очень неприятный запах. Стирол проникает в организм в основном ингаляционным путем. При попадании паров и аэрозоля на слизистые оболочки носа, глаз и глотки стирол вызывает их раздражение. Это вещество отрицательно влияет на функцию печени и почек, на кровеносную и нервную системы.

Оборудование: трехгорлая колба емкостью 0,5 л, снабженная механической мешалкой с гидравлическим затвором, термометром и обратным холодильником (рис. 1.21); воронка Бюхнера; водяная баня; химический стакан емкостью 50 мл – 2 шт.; конические

колбы – 3 шт.; фильтровальная бумага; пипетка; индикаторная бумага; плитка электрическая; термошкаф; весы технические.

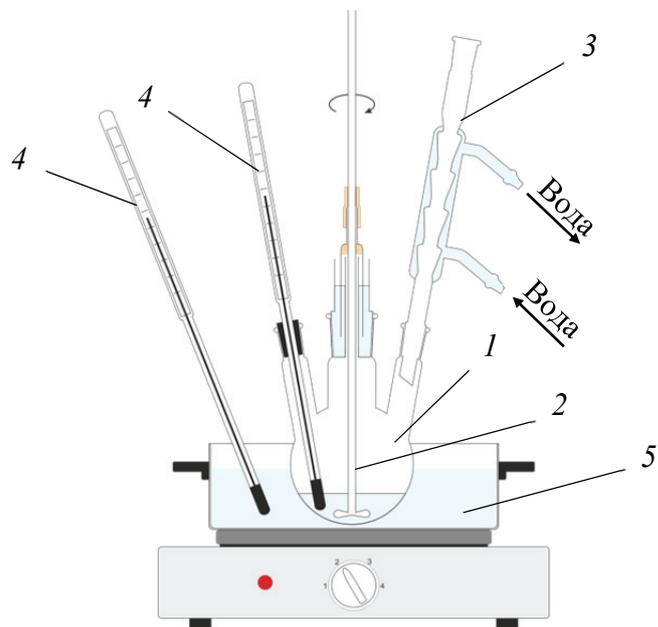


Рис. 1.21. Схема лабораторной установки:
1 – трехгорлая колба; 2 – мешалка;
3 – обратный холодильник; 4 – термометр; 5 – водяная баня

Получение сополимера метилметакрилата со стиролом

Порядок выполнения работы

1. Растворить персульфат аммония в воде и поместить в трехгорлую колбу 1 вместимостью 0,5 л, снабженную мешалкой с гидравлическим затвором 2, обратным холодильником 3 и термометром 4 (рис. 1.21).

2. Внести указанное количество метилметакрилата и стирола, включить мешалку, пустить воду в холодильник и нагреть смесь на водяной бане 5 при температуре 80°C. Через некоторое время содержимое колбы эмульгируется, приобретая молочно-белый цвет.

3. Нагревание при указанной температуре продолжать в течение 4–5 ч, после чего в колбу добавить 10–15 мл концентрированной соляной кислоты и продолжить перемешивание при нагревании до полной коагуляции сополимера.

4. Полученный порошкообразный продукт частями отфильтровать на воронке Бюхнера, промыть несколько раз водой до

нейтральной реакции промывных вод, высушить при температуре 40–50°C и взвесить.

5. Для образца полимера определить эфирное число и по нему рассчитать состав сополимера.

Одной из важнейших характеристик полученного сополимера является эфирное число.

Определение эфирного числа

Эфирное число – это количество КОН, мг, необходимое для омыления 1 г сложного эфира (при омылении полимеров, содержащих эфирную группу в боковой цепи, образуются соль полимерной кислоты и спирт).

Порядок выполнения работы

1. В две конические колбы емкостью 100 мл поместить 0,2–0,5 г исследуемого вещества, добавить пипеткой по 12 мл 0,5 н. спиртового раствора КОН.

2. В третью колбу налить такое же количество раствора (контрольный опыт).

3. К колбам присоединить обратные холодильники. Колбы нагреть на водяной бане в течение трех часов.

4. По истечении указанного срока содержимое колбы, не охлаждая, оттитровать 0,5 н. раствором HCl в присутствии фенолфталеина до исчезновения розовой окраски.

5. Эфирное число рассчитать по формуле

$$\text{ЭЧ} = \frac{(a - b) \cdot T \cdot 100}{g},$$

где a – количество 0,5 н. раствора HCl, израсходованного на титрование контрольной пробы, мл; b – количество 0,5 н. раствора HCl, израсходованного на титрование пробы с навеской, мл; T – титр кислоты, мг КОН; g – навеска полимера, г.

Задание

1. Определить и проанализировать эфирное число полученного продукта.

2. Написать механизм сополимеризации стирола и метилметакрилата.

Вопросы для допуска к лабораторной работе

1. Основные особенности процессов сополимеризации.
2. Типы сополимеров.
3. Основные элементарные стадии радикальной сополимеризации.
4. Анализ состава сополимера по значению эфирного числа.

Лабораторная работа № 3

ГРАНУЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Цель работы: ознакомиться с реализацией одного из вариантов промышленного получения полимеров.

Исходные вещества:

- метилметакрилат – 10 г;
- пероксид бензоила – 0,1 г;
- вода дистиллированная – 60 г;
- поливиниловый спирт – 0,34 г.

Оборудование: пробирка с боковым отводом; механическая мешалка; термометр; холодильник; водяная баня; весы; фарфоровая ступка.

Порядок выполнения работы

1. В широкой пробирке диаметром 45 мм и высотой 190 мм, имеющей боковой отвод, снабженной мешалкой с гидравлическим затвором и обратным холодильником, растворить при нагревании до 60°C поливиниловый спирт в дистиллированной воде. Поливиниловый спирт и перекись бензоила растереть в фарфоровой ступке в порошок.

2. Затем отдельно в указанном количестве метилметакрилата растворить перекись бензоила.

3. После полного растворения инициатора в мономере последний залить в пробирку в охлажденный до комнатной температуры водный раствор поливинилового спирта, включить мешалку, пустить воду в холодильник и нагреть пробирку на водяной бане до 75°C.

4. Скорость мешалки регулировать с таким расчетом, чтобы метилметакрилат разбивался на отдельные шарики (гранулы), не соединяясь в общую массу. Если начинается слипание образовавшихся гранул в колбе, необходимо быстро залить 25–30 мл заранее приготовленного 5%-ного водного раствора NaCl.

5. Установленную постоянную скорость мешалки необходимо поддерживать в течение всего процесса полимеризации, не допуская перерыва в работе и остановки мешалки во избежание слипания гранул и образования бесформенного комка полимера.

6. Температуру нагревания рекомендуется поддерживать точно 80°C, не допуская перегрева. Процесс полимеризации обычно заканчивается через 3–4 ч после установления указанной температуры. Контролем окончания реакции может служить опускание шариков полиметилметакрилата на дно пробирки.

7. Готовый продукт извлечь из реакционного сосуда, промыть теплой водой, высушить и взвесить.

Задание

1. Получить полиметилметакрилат в виде гранул и определить его выход в процентах от взятого для полимеризации мономера.

2. Описать уравнениями реакций механизм получения полиметилметакрилата.

Вопросы для допуска к лабораторной работе

1. Достоинства и недостатки суспензионной полимеризации. В чем состоят отличия ее от эмульсионной полимеризации?

2. Чем отличаются полимеры, полученные полимеризацией в суспензии?

3. Какие инициаторы и стабилизаторы суспензии используют при проведении суспензионной полимеризации?

4. Основные элементарные стадии радикальной полимеризации метилметакрилата.

5. Области использования полиметилметакрилата.

Лабораторная работа № 4

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ БЛОЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

Цель работы: дать оценку влияния концентрации инициатора на степень превращения мономера через определение остаточного мономера.

Исходные вещества:

- стирол перегнанный;
- раствор BrI;
- раствор крахмала 1%-ный;
- пероксид бензоила;
- раствор тиосульфата 0,1 н.;
- раствор йодистого калия 10%-ный.

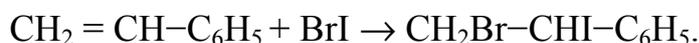
Оборудование: ампулы – 3; шприц медицинский; термостат; спиртовка; штатив для пробирок; коническая колба с притертой пробкой – 2.

Порядок выполнения работы

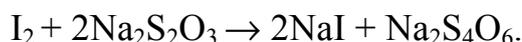
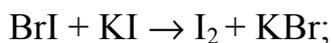
1. В 6 мл стирола растворить 0,1–0,4 г перекиси бензоила и залить раствор в три ампулы по 2 мл в каждую с помощью шприца. Ампулы запаять и поставить в термостат при температуре 80°C. По истечении одного, двух и трех часов вынуть по одной ампуле и вскрыть. Извлечь полимер и определить в нем содержание свободного мономера (стирола).

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

Присоединение галоида к стиrolу протекает по следующей реакции:



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



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

3. Раствор BrI приготавливают следующим образом: 6,5 г измельченного йода 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 йода.

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

4. 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 йодистого 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 осуществляют титрование в контрольном опыте.

5. Содержание стирола X , %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(a - b) \cdot k \cdot 0,0052 \cdot 100}{g},$$

где a – объем 0,1 н. тиосульфата натрия, израсходованного на титрование контрольной пробы, мл; b – объем 0,1 н. тиосульфата, израсходованного на титрование пробы с навеской, мл; k – поправка к титру 0,1 н. тиосульфата; 0,0052 – масса стирола, соответствующая 1 мл 0,1 н. тиосульфата натрия; 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.

Вопросы для допуска к лабораторной работе

1. Способы инициирования реакций радикальной полимеризации.

2. Как влияют реакции передачи цепи при радикальной полимеризации на молекулярную массу полимеров?
3. Области использования полистирола.

Контрольные вопросы

1. Дайте определение радикальной полимеризации. Какие мономеры используются при подобных процессах?
2. Охарактеризуйте основные элементарные стадии процесса радикальной полимеризации.
3. Какие вы знаете способы инициирования процессов радикальной полимеризации?
4. Назовите наиболее распространенные инициаторы, приведите схемы их распада.
5. Каким образом процессы радикальной полимеризации могут ингибироваться или замедляться? Приведите примеры типичных ингибиторов.
6. Приведите общую схему стадии роста цепи при радикальной полимеризации.
7. Какие факторы влияют на активность мономера и радикала при процессах радикальной полимеризации?
8. Какие факторы влияют на скорость процесса радикальной полимеризации и величину молекулярной массы образующегося полимера?
9. Приведите общую схему реакций обрыва и передачи цепи при радикальной полимеризации.
10. Каким образом происходит регулирование молекулярной массы полимеров при процессе полимеризации? Приведите примеры регуляторов и механизм их действия.
11. Кинетика радикальной полимеризации. Какими уравнениями описываются скорости элементарных стадий процесса и всего процесса в целом?
12. Какие вам известны технические приемы проведения процессов радикальной полимеризации?
13. Приведите основные особенности процессов блочной полимеризации.
14. Охарактеризуйте основные особенности процессов полимеризации в растворе.

15. Приведите основные особенности процессов полимеризации в водной фазе.

16. Основные особенности процессов сополимеризации. Какими факторами определяется состав образующегося сополимера?

17. Какие вам известны способы получения привитых и блок-сополимеров? Свойства и применение привитых и блок-сополимеров.

18. Механизм радикальной полимеризации винилхлорида в присутствии персульфата калия $K_2S_2O_8$.

19. Механизм радикальной полимеризации метилметакрилата в присутствии динитрила азодиизомасляной кислоты.

20. Механизм радикальной полимеризации стирола в присутствии пероксида бензоила.

21. Укажите элементарные звенья полимеров, образующихся при полимеризации:

а) бензонитрила $C_6H_5-C\equiv N$;

б) винилацетата $CH_2=CHOCOCH_3$;

в) изобутилена $(CH_3)_2C=CH_2$;

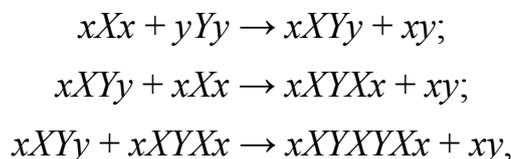
г) хлоропрена $CH_2=C(Cl)-CH=CH_2$.



Глава 2

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ

Поликонденсация – это процесс синтеза высокомолекулярных соединений, в котором рост полимерной цепи осуществляется в результате химических реакций, протекающих между функциональными группами мономеров и образующихся из этих же мономеров *n*-меров (олигомеров). Как правило, в реакциях поликонденсации кроме полимера образуется еще и побочный продукт – низкомолекулярное вещество (вода, хлористый водород, спирты, аммиак и др.). В основе реакции лежат реакции замещения, приводящие при каждом акте взаимодействия функциональных групп к образованию устойчивых соединений, которые могут быть выделены на любой промежуточной стадии. Вследствие выделения побочных продуктов реакции элементарный состав звеньев полимера отличается от элементарного состава исходных мономеров. Таким образом, при поликонденсации могут протекать реакции:



где *X*, *Y* – остатки реагирующих молекул мономеров; *x*, *y* – функциональные группы; *xy* – низкомолекулярный продукт.

В отличие от полимеризации, в которой полимерная цепь растет постепенно путем присоединения к активному центру одной молекулы мономера вслед за другой, при поликонденсации рост макромолекулы происходит путем соединения целых блоков (*n*-меров).

Мономеры для поликонденсации представляют собой вещества, содержащие не менее двух функциональных групп, такие как –NH₂, –COOH, –OH, –Cl и др. Все используемые при поликонденсации мономеры можно разделить на три группы:

1) вещества, содержащие однотипные функциональные группы, не взаимодействующие друг с другом, например дикарбоновые

кислоты, диамины и т. д. (рис. 2.1, а). Такие мономеры в одиночку полимеров не образуют, им нужна пара из второго мономера;

2) вещества, содержащие различные по химической природе функциональные группы, взаимодействующие друг с другом, например оксикислоты, аминокислоты и т. д. (рис. 2.1, б);

3) вещества, содержащие однотипные функциональные группы, взаимодействующие друг с другом, например гликоли (рис. 2.1, в).

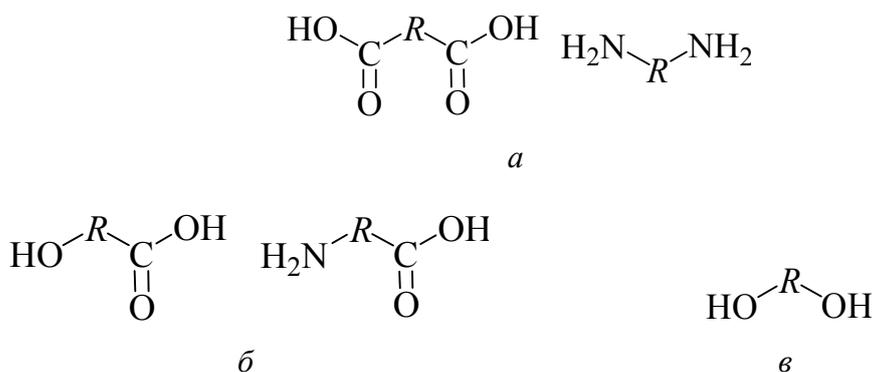


Рис. 2.1. Мономеры, используемые в реакциях поликонденсации

В зависимости от структуры образующихся полимеров различают *линейную* и *трехмерную* поликонденсацию.

Линейной поликонденсацией называются такие процессы, в результате которых образуется полимер, имеющий линейную структуру макромолекул. Мономеры в этом случае являются бифункциональными соединениями (рис. 2.2).

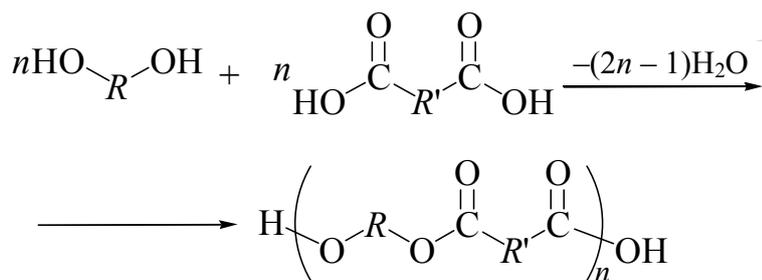


Рис. 2.2. Поликонденсация этиленгликоля и терефталевой кислоты

Если же функциональность хотя бы одного из мономеров больше двух, то при поликонденсации будет получаться полимер с трехмерной пространственной структурой. В этом случае поликонденсация называется *трехмерной*. Так, при взаимодействии

глицерина (н) и фталевой кислоты (ф) на первой стадии образует-ся димер, из которого впоследствии образуется разветвленный продукт и даже сшитый продукт (рис. 2.3).

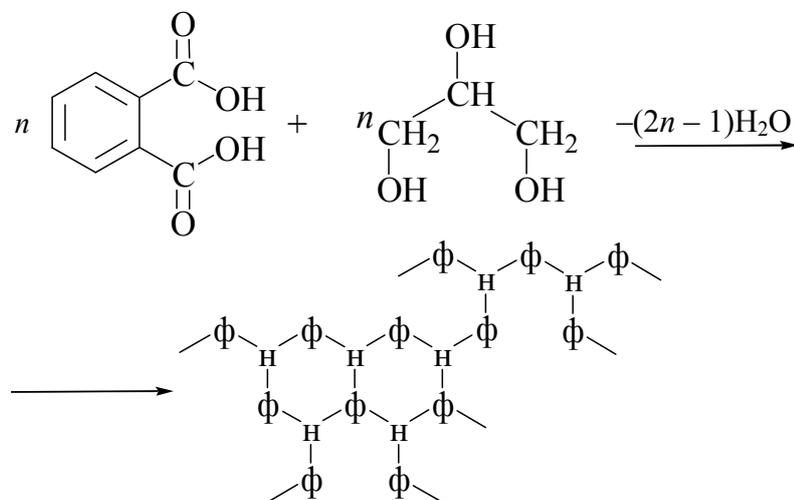


Рис. 2.3. Трехмерная поликонденсация глицерина (имеет три функциональные группы) и терефталевой кислоты

В зависимости от строения исходных мономеров и способа проведения реакции различают *равновесную* (обратимую) и *неравновесную* (необратимую) поликонденсацию.

В случае равновесной поликонденсации с течением времени в системе устанавливается равновесие между прямой реакцией (реакцией получения полимера) и обратной реакцией (деструкция, разложение полимера на исходные мономеры и олигомеры под действием выделившегося при поликонденсации низкомолекулярного вещества) (рис. 2.4). Для равновесной поликонденсации характерны низкая скорость процессов и большая энергия активации, поэтому реакция проводится при высоких температурах и длительное время. В некоторых случаях применяется катализатор.

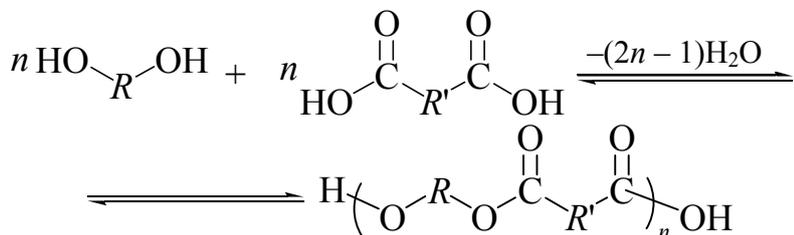


Рис. 2.4. Схема равновесной поликонденсации

Если образующийся низкомолекулярный продукт переводить с помощью химических реакций в связанное состояние, то равновесие будет смещаться в сторону образования полимера. В этом случае протекает неравновесная поликонденсация, в результате которой образуются полимеры, не способные к деструктивным превращениям под влиянием низкомолекулярного продукта (рис. 2.5).

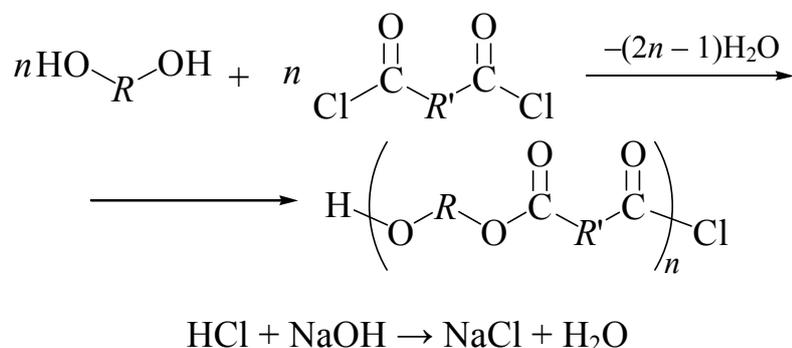


Рис. 2.5. Схема неравновесной поликонденсации

Основными отличиями поликонденсации от полимеризации являются следующие:

- полимеризация – цепной процесс, идущий по механизму присоединения; поликонденсация – ступенчатый процесс, идущий по механизму замещения. Промежуточные продукты на отдельных стадиях процесса поликонденсации могут быть выделены и охарактеризованы;

- полимеризация не сопровождается выделением низкомолекулярных продуктов; при поликонденсации это происходит в большинстве случаев;

- выделение низкомолекулярного продукта приводит к следующим особенностям: во-первых, химическая структура повторяющегося звена молекулярной цепи полимера, полученного поликонденсацией, не соответствует составу исходных мономеров; во-вторых, выделяющийся низкомолекулярный продукт реакции может взаимодействовать с возникающей полимерной молекулой с образованием исходных веществ. Это означает нарушение установившегося равновесия реакции. Сместить его в сторону образования полимера можно, удаляя из сферы реакции низкомолекулярный продукт;

- при полимеризации молекулярная масса полимера, как правило, не зависит от продолжительности реакции; при поликонденсации она увеличивается по мере протекания реакции.



2.1. Элементарные стадии процесса поликонденсации

Образование активного центра. Реакционным центром называется активная часть (чаще всего один из атомов) молекулы, непосредственно участвующая в химическом взаимодействии. Результатом взаимодействия реакционных центров является образование полимерной межзвенной связи. В ряде случаев эта связь бывает достаточно сложной. Как правило, реакционный центр входит в состав функциональных групп. *Функциональной группой* называется часть молекулы мономера, определяющая его принадлежность к тому или иному классу соединений и имеющая характерную реакционную способность. Функциональная группа определяет поведение мономера в химических реакциях. Наиболее широко в практике поликонденсационного синтеза применяются мономеры с группами $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$.

Поскольку при поликонденсации активными центрами являются функциональные группы мономеров, которые уже изначально присутствуют в мономере, то, как правило, стадия образования (зарождения) активного центра при поликонденсации отсутствует. Но есть случаи, когда реакции идут с участием веществ с так называемой *скрытой функциональностью*, для которых стадия образования активного центра является первым этапом реакции. Например, исходные соединения для получения фенолформальдегидных смол (фенол и формальдегид) с точки зрения функциональности формально непригодны для синтеза полимеров, поскольку они являются монофункциональными соединениями. Однако при их взаимодействии образуются промежуточные продукты – гидроксиметиленовые производные фенола, которые уже могут вступать в реакцию поликонденсации с образованием димера, тримера и т. д. (рис. 2.6).

Рост цепи. Особенностью роста цепи (или стадии образования макромолекулы) при поликонденсации является то, что он сопровождается гибелью реакционных центров (функциональных групп), в то время как процесс полимеризации цепи сопровождается регенерацией активных центров. При поликонденсации мономеры исчезают в системе уже в начале процесса.

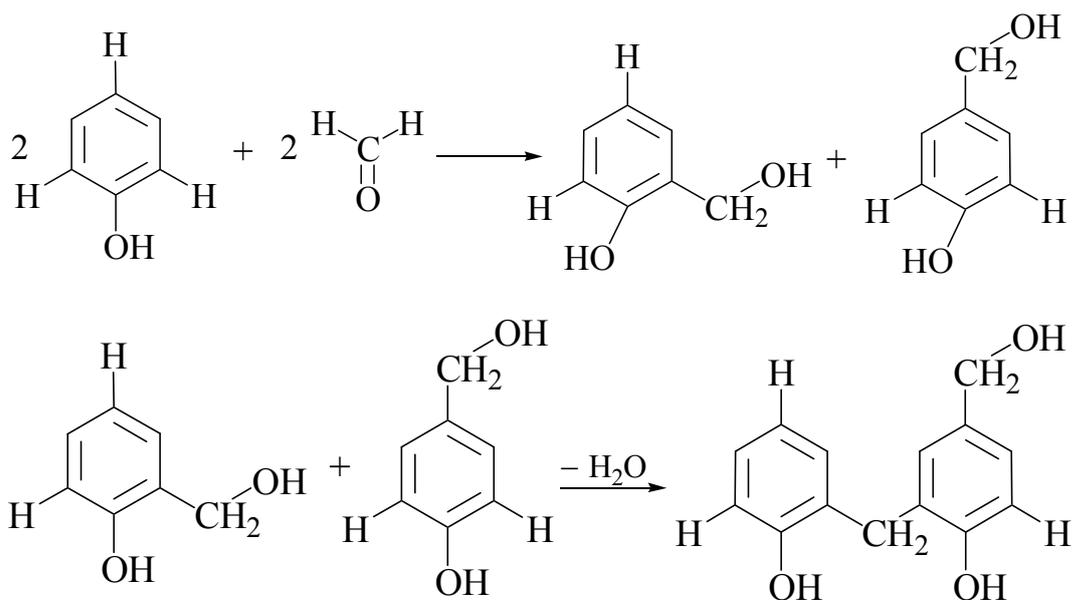


Рис. 2.6. Схема получения фенолоформальдегидной смолы

Стадия роста цепи – это набор однотипных химических реакций, и в результате каждого химического взаимодействия получают устойчивые соединения с функциональными группами. Поэтому в процессах поликонденсации на стадии роста цепи происходит так называемое поблочное формирование полимерной макромолекулы, в отличие от позвонного формирования, которое реализуется при полимеризации.

Обрыв цепи и прекращение роста цепи. При поликонденсации различают понятия обрыва цепи и прекращения роста цепи. Обрыв цепи – это необратимый процесс потери активности растущих молекул, т. е. процесс поликонденсации приостанавливается полностью и необратимо в результате дезактивации концевых реакционных центров растущей макромолекулы и образования так называемой «мертвой» макромолекулы. Прекращение роста цепи – это остановка роста молекул в процессе поликонденсации с образованием макромолекул, неспособных к дальнейшему наращиванию цепи, но сохраняющих химическую активность концевых реакционных центров, при этом при изменении внешних условий процесс может быть возобновлен.

Причины обрыва цепи при поликонденсации:

– потеря активности функциональных групп вследствие каких-либо изменений в них (изомеризация, отщепление веществ, циклизация). Примером может служить реакция декарбоксилирования под действием температуры (рис. 2.7);

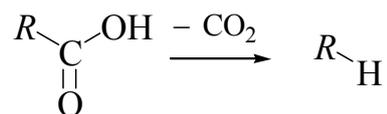


Рис. 2.7. Обрыв цепи путем дезактивации
концевой функциональной группы

– присутствие в реакционной системе монофункционального соединения, взаимодействие с которым создает своего рода заглушку на растущей цепи, т. е. конец молекулы закрывается (блокируется). Такие вещества добавляют специально, так как они выполняют функцию регуляторов роста цепи и позволяют управлять величиной молекулярной массы образующегося полимера.

Прекращение роста цепи может быть обусловлено:

– увеличением вязкости реакционной системы в процессе поликонденсации. Повысив температуру, можно увеличить подвижность растущих молекул и снизить вязкость реакционной среды, в результате чего процесс поликонденсации может возобновиться снова;

– установлением в системе поликонденсационного равновесия. Удаляя низкомолекулярный продукт из реакционной среды, можно сместить равновесие вправо (в сторону образования полимерного вещества), при этом процесс поликонденсации возобновится. В некоторых случаях производят вакуумирование системы;

– вследствие летучести одного из компонентов с течением времени нарушается эквимольность исходных веществ, т. е. нарушается равенство концентраций. В этом случае на обоих концах растущих цепей оказываются односторонние функциональные группы, не взаимодействующие друг с другом. Добавка недостающего компонента позволит возобновить процесс поликонденсации;

– вследствие резкого повышения активности функциональных групп в условиях синтеза, например, за счет исчерпания катализатора, снижения температуры синтеза. При введении в такую систему новых порций катализатора процесс поликонденсации возобновляется снова.



2.2. Побочные процессы при поликонденсации

При поликонденсации возможно протекание трех типов побочных процессов: циклизация; сшивание; деструкция.

Циклизация. В условиях поликонденсации возможно не только взаимодействие функциональных групп растущих молекул между собой, но и внутримолекулярное взаимодействие функциональных групп мономеров, димера, а иногда и полимера в том случае, если концевые группы могут реагировать друг с другом. Такая реакция может протекать даже в молекулах мономеров, а также в молекулах димеров, *n*-меров и даже полимеров, что приводит к образованию циклов (рис. 2.8).

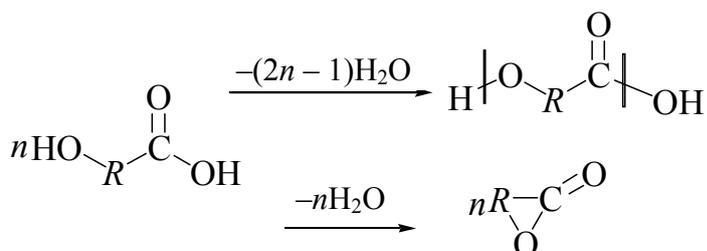


Рис. 2.8. Прямая (поликонденсация) и побочная (циклизация) реакции, протекающие с участием оксикислот

Вероятность реакции циклизации определяется, прежде всего, химической природой используемых мономеров, а именно напряженностью образующихся циклов, которая зависит от числа атомов, входящих в циклическую структуру, а также от условия реакции поликонденсации. Если в реакции используются мономеры, которые способны образовывать устойчивые 5–7-членные циклы или циклы, содержащие 12 атомов и более, то вероятность реакций циклизации в этом случае возрастает.

В промышленных условиях осуществляются только те синтезы, при которых реакция циклизации минимизирована. Вероятность циклизации увеличивается, если в реакции участвуют разбавленные растворы веществ.

Сшивание – это образование поперечных химических связей, переход в неплавкое и нерастворимое состояние, и поэтому допустить сшивание в процессе синтеза нельзя. Сшивание представляет собой образование в условиях синтеза продукта пространственной структуры (сшитого продукта), который является неплавким и нерастворимым веществом. Сшивание возможно только в тех случаях, когда функциональность хотя бы одного из мономеров больше двух. Например, при взаимодействии фталевой кислоты (ф) и глицерина (н) получаем пространственный продукт (рис. 2.9).

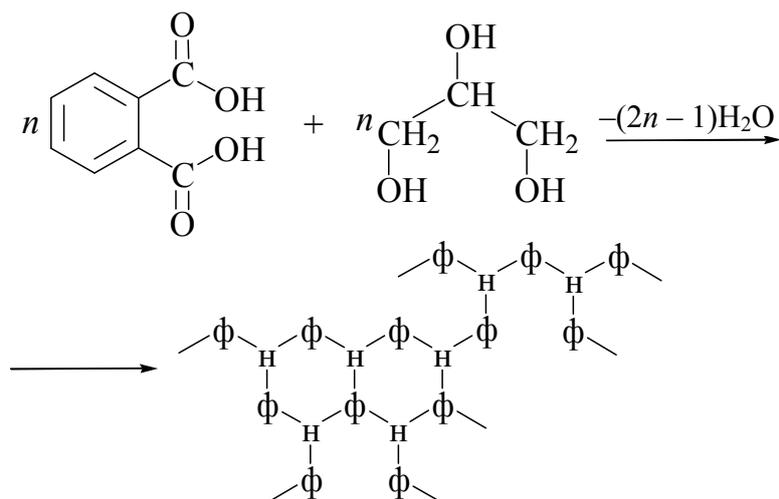


Рис. 2.9. Побочная реакция сшивания с образованием трехмерного продукта

Реакции сшивки всегда обуславливаются наличием в полимере реакционноспособных группировок не только на концах макромолекул, но и вдоль цепи. Такие реакции крайне нежелательны, поскольку трехмерный полимер является неплавким и нерастворимым продуктом, поэтому путем подбора исходных мономеров и условий синтеза необходимо осуществлять процессы поликонденсации таким образом, чтобы практически исключить и реакции циклизации, и реакции сшивания.

В таких случаях, когда существует опасность сшивания, либо обрывают синтез на ранних стадиях, когда образовались только линейные продукты, потому что реакционная способность функциональных групп несколько отличается, либо используют в качестве модификаторов моnofункциональное соединение, участвующее в реакции с избыточными функциональными группами и уменьшающее эту функциональность до двух.

Деструкция. Процессы деструкции (разрыв химических связей в полимерной цепи) – это неизбежный спутник процессов поликонденсации и в лабораторных, и промышленных условиях.

Процессов деструкции много. Они протекают под действием деструктирующих агентов, в роли которых могут выступать:

- выделяющийся низкомолекулярный продукт реакции (гидролиз под действием H_2O);
- функциональные группы исходных веществ (ацидолиз под действием дикарбоновой кислоты или алкоголиз (гликолиз) под действием гликоля);

- концевые функциональные группы растущих макромолекул;
- вновь образованные химические связи (реакция межцепного обмена).

Вследствие процессов деструкции при равновесной поликонденсации невозможно получить продукты с высокой молекулярной массой. Пределом значения молекулярной массы является 20–40 тыс. Но при этом получается продукт с относительно однородной молекулярной массой, т. е. с узким молекулярно-массовым распределением.



2.3. Способы проведения поликонденсации

Равновесная поликонденсация в лабораториях и промышленных условиях осуществляется следующими способами:

- в расплаве;
- в растворе;
- на границе раздела фаз;
- в твердой фазе.

Самым распространенным вариантом методов ступенчатого синтеза полимеров является **поликонденсация в расплаве**. Процесс проводится при температуре 200–280°C, что на 10–20°C выше температуры плавления образующегося полимера. Поскольку температурный режим реакции довольно жесткий, то во избежание окислительных процессов реакция осуществляется в среде инертного газа, чаще всего азота. Образующийся низкомолекулярный продукт реакции (воду, аммиак, хлороводород) удаляют из реакционной зоны с помощью вакуума, что способствует сдвигу равновесия в сторону образования продукта, который, кроме того, характеризуется более высокой молекулярной массой.

Преимущества поликонденсации в расплаве:

- относительно простая технологическая схема производства;
- высокий выход полимера;
- высокая степень чистоты получаемого продукта;
- возможность использовать полимер в виде расплава для формования волокон и пленок.

Недостатки:

- очень высокая температура процесса, что ограничивает число применяемых мономеров и получаемых полимеров (мономер и

полимер должны выдерживать температуру синтеза и не разлагаться);

– сложное аппаратное оформление процесса (использование инертных газов, теплоносителей и т. д.).

Поликонденсация в растворе обычно проводится в достаточно мягких условиях, в среде органических растворителей при температурах, ниже температуры их кипения. Выделяющийся низкомолекулярный продукт (например, вода) удаляется из реактора вместе с парами растворителя в виде так называемого азеотропа. Синтез приходит по двум вариантам:

1) полимер растворяется в применяемом растворителе, в результате получается лак, который может использоваться для производства волокон и пленок или для производства красок;

2) полимер выпадает в осадок, который отделяют, промывают и высушивают.

Преимущества:

– можно получить полимер с высокой молекулярной массой и высокой температурой плавления;

– возможно использовать более широкий круг мономеров (менее термостойкие исходные вещества);

– хорошая теплопередача – отсутствие местных перегревов;

– более мягкие условия синтеза.

Недостатки:

– более сложная технологическая схема, предполагающая выделение, отмывку и сушку полимера, поэтому во избежание побочных реакций (которые могут протекать, в том числе, с участием растворителя) необходимо тщательно очищать растворитель;

– трудность выделения полимера (конечного продукта) и удаления из него остатков растворителя и осадителя;

– использование органических растворителей усложняет процесс, так как требует мер предосторожности (пожаро- и взрывоопасность), защиты работающих и окружающей среды, а также предполагает проведение дополнительных стадий регенерации и очистки растворителя;

– уменьшение эффективности использования объема реактора.

Иногда в качестве растворителя, в котором протекает процесс поликонденсации, используется вода (например, при получении фенолоальдегидных и аминоальдегидных смол).

Межфазная поликонденсация (поликонденсация на границе фаз) протекает на границе двух несмешивающихся жидкостей,

реже – жидкости и газа. Межфазная поликонденсация – гетерогенный необратимый процесс, скорость которого лимитируется скоростью диффузии реагентов к поверхности раздела фаз. Наиболее подробно изучена поликонденсация на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей. Для проведения поликонденсации исходные реагенты растворяют отдельно в двух несмешивающихся жидкостях (фазах). При контакте приготовленных растворов на границе раздела фаз мгновенно образуется полимер. Для более полного контакта реагирующих соединений фазы обычно перемешивают. Это позволяет увеличить поверхность соприкосновения, обеспечить высокую скорость реакции и получить продукт с высокой молекулярной массой. При синтезе, например, полиамидов или полиуретанов дихлорангидриды дикарбоновых кислот растворяют в хлороформе или четыреххлористом углероде, а диамин или гликоли растворяют в воде. При контакте этих несмешивающихся растворов на границе их раздела образуется тонкая полимерная пленка, при удалении которой немедленно образуется новая пленка, поскольку реагенты снова становятся доступными. Таким образом, полимер может непрерывно удаляться из зоны реакции и процесс можно вести до полного исчерпания мономеров.

Межфазная поликонденсация имеет ряд достоинств, к числу которых можно отнести большие скорости процесса при низких температурах и атмосферном давлении, а также возможность получения высокоплавких полимеров. Однако применение этого способа ограничивается необходимостью использовать мономеры с высокой реакционной способностью и большие объемы растворов исходных реагентов, поскольку при межфазной поликонденсации применяются довольно разбавленные растворы.

Поликонденсация в твердой фазе осуществляется при температуре немного ниже температуры плавления полимера (на 10–20°C). Низкомолекулярные побочные продукты реакции удаляются с помощью вакуумирования или потока азота. Данный способ широко используется при производстве полиамидов и сложных полиэфиров и позволяет получать полимеры с более высокой молекулярной массой и большей чистотой, чем полимеры, полученные через расплавы. Сырьем для твердофазной поликонденсации являются не исходные мономеры, а уже полученный из них с помощью поликонденсации в расплаве полимер, находящийся в виде гранул. Но только этот полимер имеет относительно небольшую

молекулярную массу. В процессе твердофазной поликонденсации эта молекулярная масса повышается до более высоких значений, поэтому такие процессы часто называют *твердофазной дополиконденсацией*.



2.4. Фенолоальдегидные смолы

Фенолоальдегидные смолы – это смолообразные продукты (олигомеры), которые получают путем конденсации различных фенолов и альдегидов. Исходными продуктами для их приготовления являются фенолы (рис. 2.10) и альдегиды (рис. 2.11).

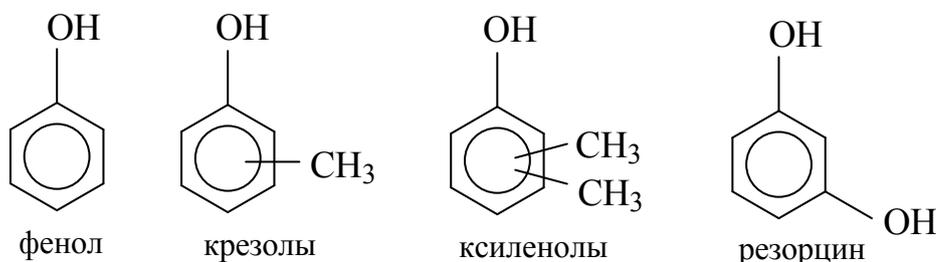


Рис. 2.10. Фенолы

Наибольшее практическое применение имеют смолы, полученные с использованием формальдегида. Формальдегид иногда частично или полностью заменяют фурфуролом. В синтезе фенолформальдегидных смол используется в основном синтетический фенол. В значительно меньших количествах применяются крезолы и ксиленолы, которые получают разгонкой фенолов каменноугольных смол.



Рис. 2.11. Альдегиды

Формальдегид используют в виде водного раствора – формалина, который содержит 30–40% формальдегида по массе (чаще всего 36–37%) и 4–17% метанола. Часто при хранении

формалина выпадает белый осадок параформальдегида, который получается при самопроизвольной полимеризации формальдегида (рис. 2.12).

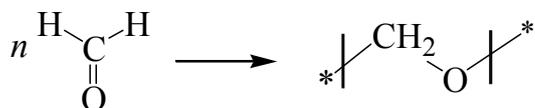


Рис. 2.12. Схема реакции образования параформальдегида

В зависимости от соотношения между фенолом и формальдегидом, а также применяемого катализатора (кислый или щелочной) и условий реакций смолообразования (в первую очередь pH среды и температура реакционной смеси) получают смолы двух типов – новолачные (новолаки) и резольные (резолы).

Новолачные смолы. Для получения новолачных смол конденсацию, как правило, проводят в присутствии кислотных катализаторов (соляная кислота, муравьиная кислота) при избытке фенола в мольном соотношении фенола и альдегида 1 : 0,8 (рис. 2.13).

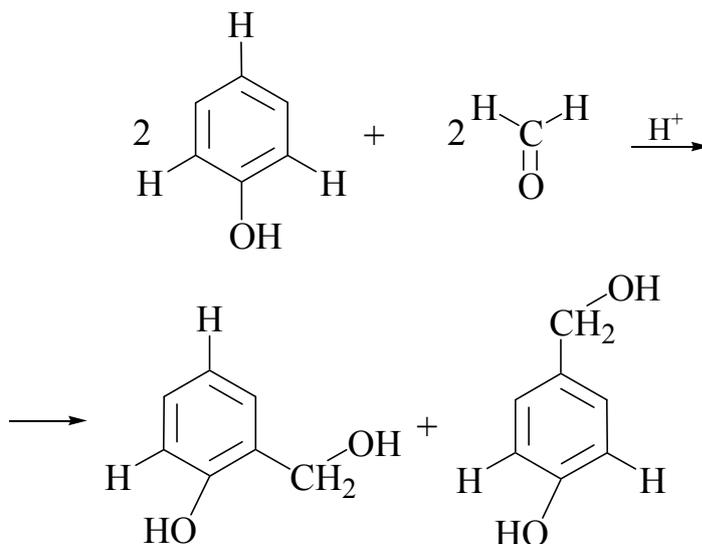


Рис. 2.13. Схема процесса образования первичных продуктов конденсации фенола и формальдегида

Эти первичные продукты взаимодействуют между собой за счет гидроксила метилольных групп и незамещенных атомов водорода бензольного кольца в *орто*- и *пара*-положениях с образованием олигомеров (рис. 2.14).

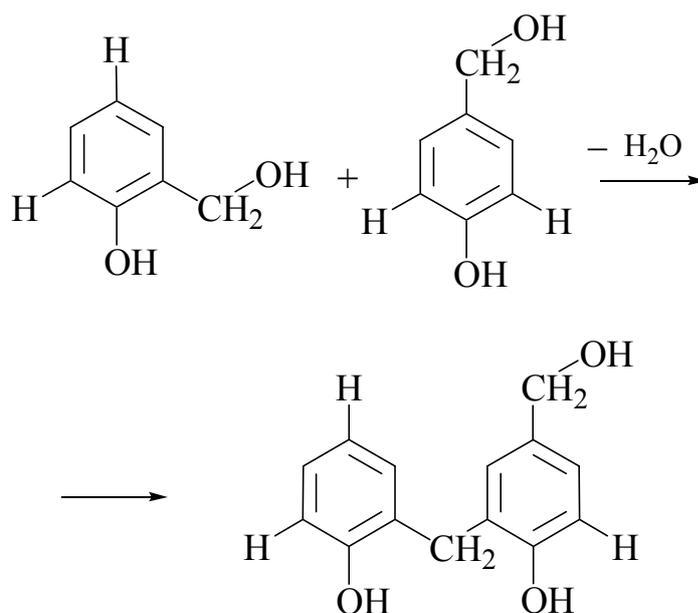


Рис. 2.14. Схема взаимодействия гидроксиметильных производных фенола друг с другом

В результате получается олигомерный продукт линейной или слабо разветвленной структуры. Общая формула такого продукта представлена на рис. 2.15.

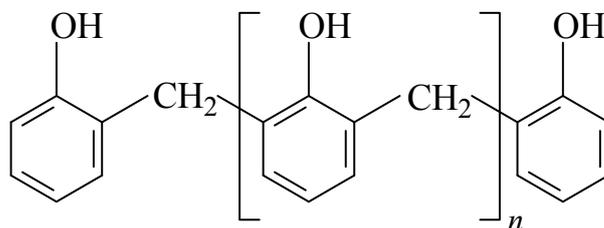


Рис. 2.15. Фенолоформальдегидная новолачная смола

Температура плавления, вязкость и скорость отверждения новолачных смол изменяется с течением времени очень медленно. Поэтому такие смолы можно хранить несколько месяцев при любой температуре. Фенолоформальдегидная новолачная смола в твердом состоянии имеет цвет от светло- до темно-коричневого.

Новолаки представляют собой термопластичные, т. е. растворимые и плавкие, низкомолекулярные смолы преимущественно линейного строения с метиленовыми группами между фенольными кольцами. Такая смола способна многократно плавиться и вновь затвердевать, она хорошо растворяется в спирте, ацетоне

и многих других растворителях. Быстрое отверждение новолачных смол происходит только в присутствии специальных отверждающих средств, главным образом уротропина (гексаметилен-тетрамина) в количестве 6–14% от массы смолы при 150–200°C (рис. 2.16).

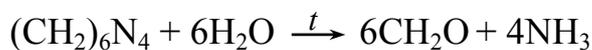


Рис. 2.16. Схема образования формальдегида

Образовавшийся формальдегид присоединяется к новолаку с образованием смолы резольного типа, которая уже легко отверждается при повышении температуры до 150°C (рис. 2.17).

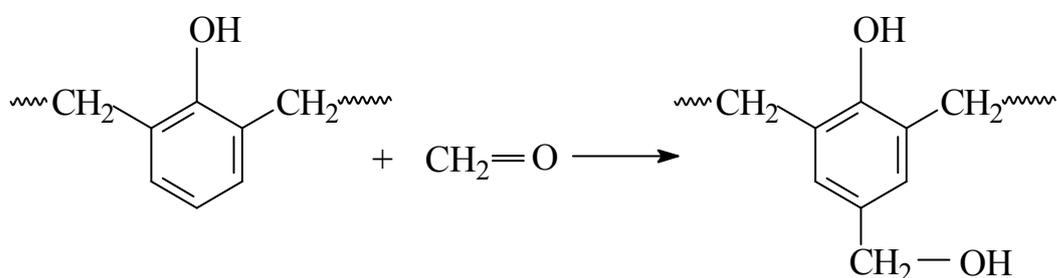


Рис. 2.17. Схема образования фенолоформальдегидной резольной смолы

Резольные смолы. Для получения резольных смол применяется такое же сырье, как и для новолачных, только при мольном избытке альдегида (1 : 1,1–1,5). Катализатором служат щелочи: гидроксид натрия NaOH, гидроксид бария Ba(OH)₂, аммиак NH₃. В результате образуются олигомеры разветвленной структуры с молекулярной массой 300–700, которые отличаются от новолачных смол присутствием в составе молекул метилольной группы –CH₂OH (рис. 2.18).

Благодаря метилольным группам –CH₂OH резольные смолы являются реактопластами (термореактивными смолами). Резольная смола способна к отверждению (сшиванию) при температуре 130–150°C (рис. 2.19).

Резольные смолы при повышенной температуре, а при длительном хранении даже при обычной температуре, переходят в неплавкое и нерастворимое состояние. В отличие от новолаков для отверждения резольных смол не требуется добавления

отверждающих средств. При использовании фенолформальдегидных смол в производстве конечных изделий обязательно осуществляют процесс отверждения (перевод линейной структуры в сшитую).

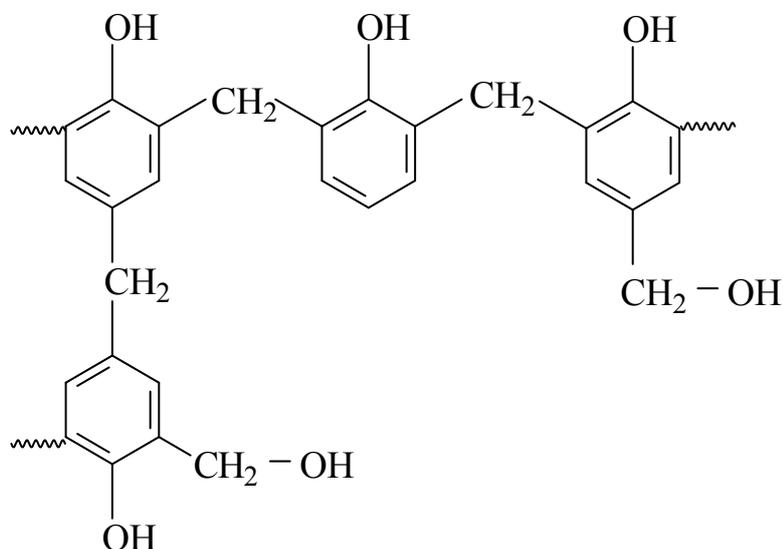


Рис. 2.18. Фенолоформальдегидная резольная смола

В процессе отверждения резольных смол различают три стадии:

1) резол – начальная стадия (смолы в стадии А). Строение молекул линейное. Молекулярная масса 700–1000. Продукт хорошо растворим в спирте, ацетоне и водных растворах щелочей, при нагревании плавится. Представляет собой смесь низкомолекулярных продуктов реакции;

2) резитол – промежуточная стадия (стадия В). Образуется при нагревании или длительном хранении резолов, представляет собой смесь резольной смолы и высокомолекулярных неплавких и нерастворимых соединений. Молекулы имеют пространственную структуру. Продукт не растворяется, а только набухает в органических растворителях. При нагревании только размягчается, сохраняет способность переходить в высокоэластическое, каучукоподобное состояние;

3) резит – заключительная стадия (стадия С). Содержит в основном трехмерные высокомолекулярные соединения. Продукт представляет собой твердый материал высокой прочности и твердости. Смола не плавится, в растворителях даже не набухает.

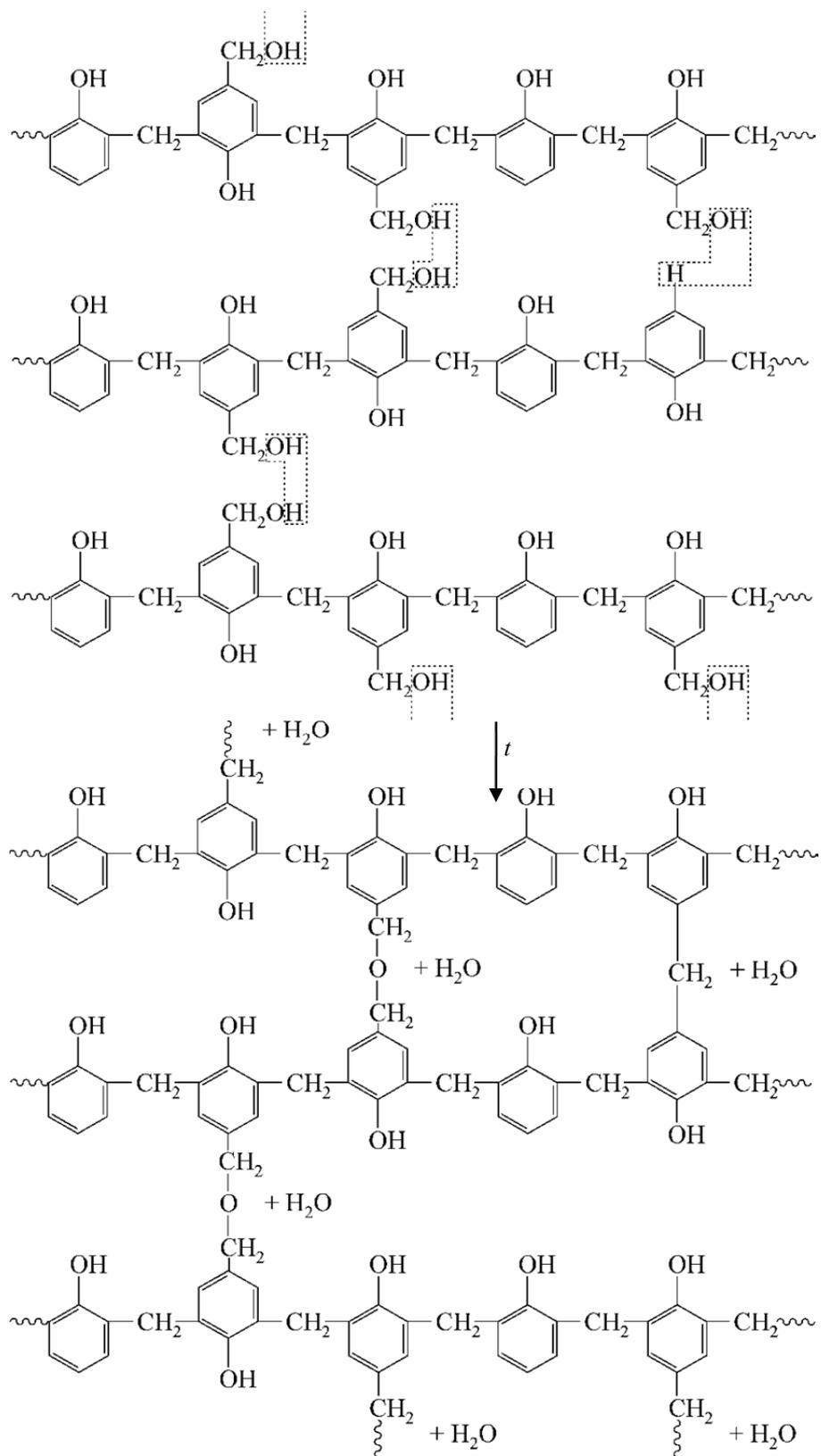


Рис. 2.19. Отверждение фенолоформальдегидных резольных смол

Применение фенолоформальдегидных смол. Из фенолоформальдегидных смол, добавляя различные наполнители (порошкообразные, волокнистые), получают фенолоформальдегидные пластмассы, так называемые фенопласты. Фенопласты – хороший электроизоляционный материал, применяемый в радио- и электротехнике. Способность новолачных и резольных смол легко пропитывать различные материалы используется в производстве слоистых пластиков – гетинаксов и текстолитов. Фенолоформальдегидные смолы используют для производства теплоизоляционных изделий на основе минеральной ваты и стекловолокна. Вспененные фенолоформальдегидные смолы применяются в качестве теплоизоляционного материала в строительстве. Фенолоформальдегидные смолы широко используются в качестве связующего в деревообработке: в производстве древесностружечных и древесноволокнистых плит, фанеры. Широко применяются для производства клеев и лаков.



2.5. Аминоальдегидные смолы

Аминоальдегидные смолы – это в основном олигомерные продукты конденсации карбамида или меламина с формальдегидом (рис. 2.20), способные в ходе дальнейших реакций превращаться в сшитые полимеры.

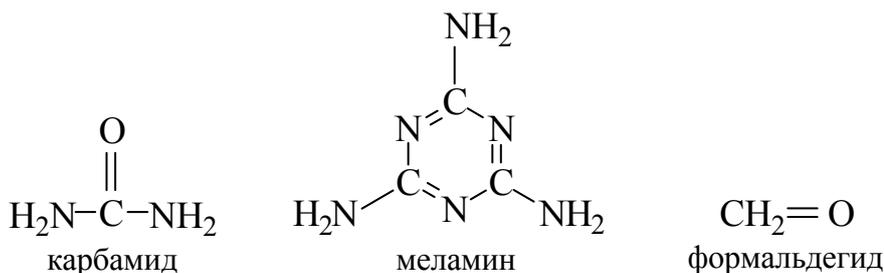


Рис. 2.20. Мономеры для получения аминоальдегидных смол

Карбамидные или карбамидоформальдегидные смолы образуются в результате поликонденсации карбамида с формальдегидом в водной среде в определенных, строго контролируемых условиях (в присутствии кислотных или щелочных катализаторов). Состав,

строение и свойства карбамидоформальдегидных смол зависят от мольного соотношения реагирующих мочевины и формальдегида (от 1 : 1,5 до 1 : 2) и условий синтеза (температуры, продолжительности процесса, pH среды). Поэтому при поликонденсации карбамида с формальдегидом могут образовываться различные продукты: водорастворимые индивидуальные вещества (кристаллические моно- и диметилмочевины), растворимые олигомерные продукты и аморфные нерастворимые полимеры (выпадают в виде порошка или геля).

Карбамидные смолы образуются в результате поликонденсации друг с другом первичных продуктов присоединения мочевины и формальдегида – метилолмочевин (рис. 2.21).

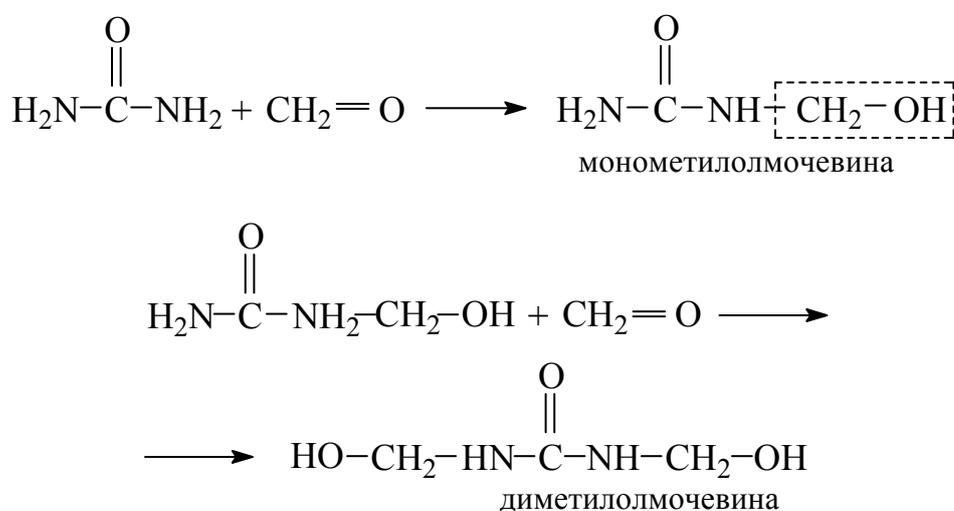


Рис. 2.21. Схема образования моно- и диметилолмочевин

Могут также образовываться три- и тетраметилолмочевины (рис. 2.22).

Эти реакции в водном растворе обратимы и протекают до установления равновесия. Количество три- и тетраметилолмочевины ничтожно мало даже при большом избытке формальдегида.

Уменьшение доли формальдегида ухудшает клеящие свойства карбамидоформальдегидных смол, а увеличение его доли, хотя и повышает жизнеспособность смолы, ведет к увеличению токсичности за счет роста количества свободного формальдегида. Поэтому в промышленном синтезе карбамидоформальдегидных смол оптимальным считается мольное соотношение карбамида и формальдегида в пределах 1 : 1,3–1 : 1,8. В связи с этим практическое значение имеют реакции образования моно- и диметилолмочевины.

2. Взаимодействие двух метилольных групп – образуется ди-метиленэфирная связь $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ (рис. 2.24).

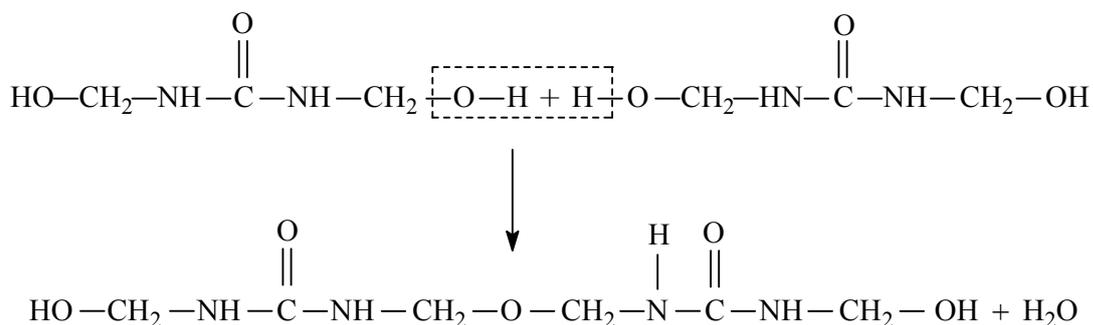


Рис. 2.24. Схема взаимодействия метилольных групп

При этом получают линейные и слабоветвленные олигомеры с молекулярной массой до 1000, содержащие реакционно-способные аминогруппы ($>\text{NH}$, $-\text{NH}_2$) и гидроксильные группы (точнее, метилольные группы $-\text{CH}_2-\text{OH}$), а в качестве побочного продукта выделяется вода. В состав карбаминоформальдегидных смол входят также свободные мочевины и формальдегид.

В промышленности синтез олигомеров проводят в две стадии. Сначала получают метилольные производные карбамида в нейтральной или слабощелочной среде, с тем чтобы избежать образования метиленамочевин, а затем проводят их поликонденсацию в слабокислой среде. В слабокислой среде предотвращается чрезмерное нарастание вязкости олигомера и преждевременное гелеобразование (особенно на стадии сушки).

Поскольку характер образующихся продуктов зависит от величины pH , которая в ходе процесса поликонденсации меняется за счет расходования карбамида и окисления формальдегида, очень важен контроль и регулирование pH реакционной среды.

Карбаминоформальдегидные смолы представляют собой вязкие водные дисперсии белого или серовато-кремового цвета. Содержание основного вещества (карбаминоформальдегидного олигомера) $\approx 45-70\%$.

Карбаминоформальдегидные смолы могут отверждаться (рис. 2.25) при нагревании и (или) добавлении отвердителей благодаря наличию в них свободных метилольных групп. При этом смолы переходят в неплавкое и нерастворимое состояние.

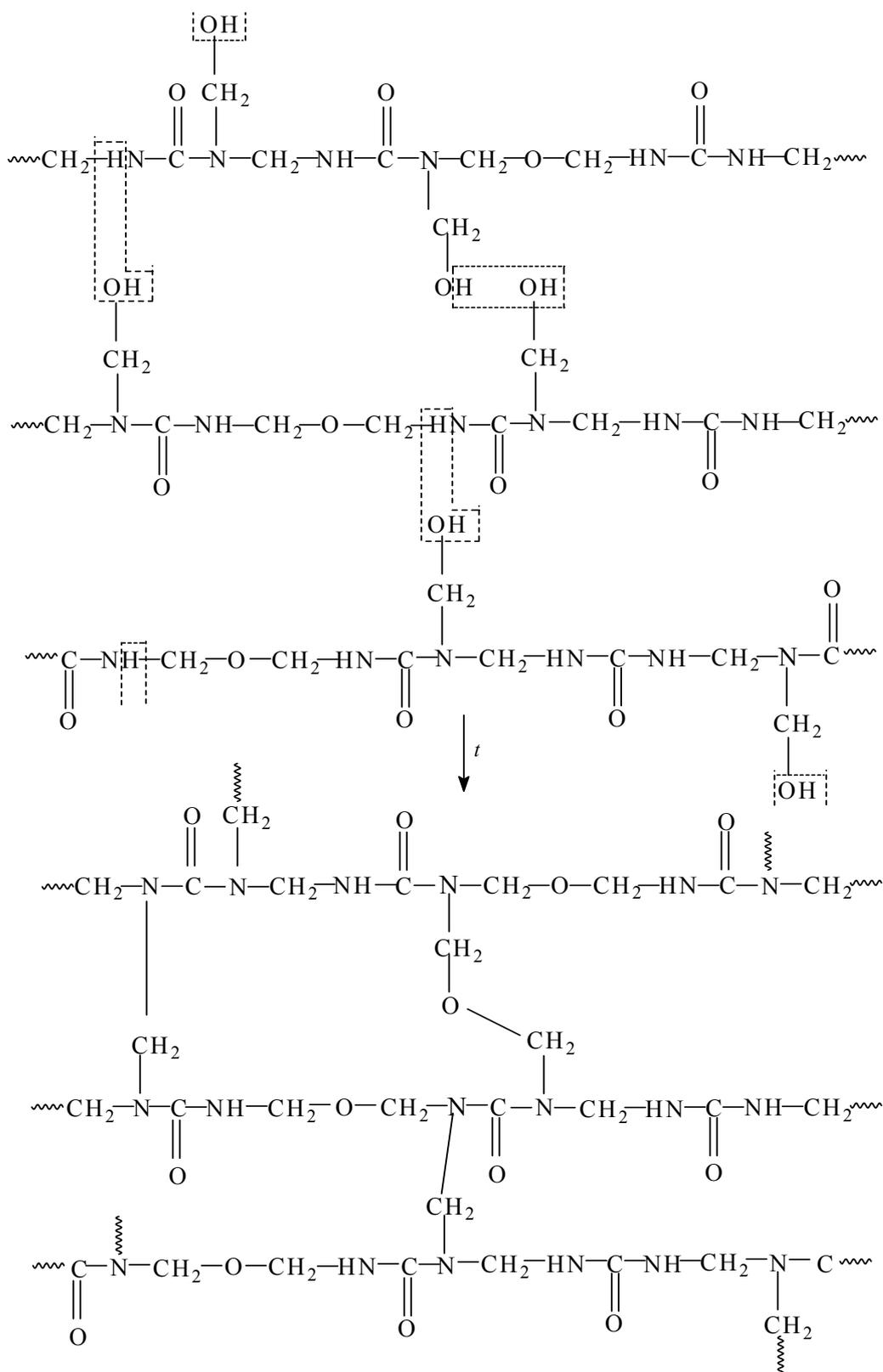


Рис. 2.25. Отверждение карбамидоформальдегидных смол

Отверждаются данные смолы при 120–140°C или при комнатной температуре в присутствии соединений кислотного характера, например фосфорной, соляной, щавелевой кислот, солей, дающих при гидролизе сильно кислую среду (AlCl_3 , ZnCl_2 , NH_4Cl). Однако полимеры, полученные даже при оптимальном режиме отверждения (температура 120–140°C, катализатор), частично разлагаются под действием горячей воды или водных растворов. Это указывает на недостаточную разветвленность цепей и малое количество поперечных связей.

Отверждение карбамидоформальдегидных смол происходит лишь в том случае, если они содержат свободные метилольные группы. Процесс взаимодействия молекул сопровождается выделением воды и формальдегида и образованием поперечных связей между молекулами. Чем больше метилольных групп в смоле, тем выше плотность сшивки молекул и лучше качество отвержденного продукта. Плотность поперечных связей между молекулами в отвержденных смолах невелика.

Изучение процесса отверждения карбамидоформальдегидных смол показало, что оно протекает через три стадии. В стадии А смола представляет собой вязкую жидкость, легко растворимую в воде. Температура стеклования ее не ниже -5°C . На стадии В смола представляет собой рыхлое, набухшее в воде, студнеобразное вещество, переходящее при дальнейшем нагревании в более плотное состояние. Переход смолы из стадии А в стадию В сопровождается ухудшением растворимости в воде, низших спиртах и глицерине. В этом состоянии смола, скорее всего, представляет собой линейный полимер, составленный из более длинных (по сравнению с исходной смолой) цепей. На стадии С смола представляет собой твердое и плотное вещество, нерастворимое и неплавкое. При переходе смолы в стадию С происходит выделение 20–25% воды и потеря растворимости.

Получаемые в результате отверждения сшитые полимеры бесцветны, светостойки и прозрачны, поэтому легко окрашиваются. Смолы устойчивы к действию органических растворителей и масел. Однако они имеют ряд недостатков: пониженную водостойкость, хрупкость, трещины, низкую устойчивость к разрушающим воздействиям, выделение свободного формальдегида. Отвержденная смола набухает в воде, спирте, формалине и глицерине. Набухание показывает, что число поперечных связей в ней невелико, что подтверждается малой стойкостью отвержденной

смолы к горячей воде и водным растворам кислот, а также легкостью деструкции при нагревании. С целью устранения этих недостатков, а также придания требуемых дополнительных свойств карбаминоформальдегидные смолы модифицируют различными веществами. Для повышения эластичности, водостойкости, термостойкости и стойкости к микроорганизмам смолы модифицируют меламинам, фенолом, спиртами и др.

Карбаминоформальдегидные смолы имеют высокую адгезию к древесине, материалам на ее основе, хлопчатобумажным, вискозным тканям (водные растворы смол используют для придания тканям несминаемости). По механическим и электроизоляционным свойствам карбаминоформальдегидные смолы уступают фенолоформальдегидным смолам.

Достоинство карбаминоформальдегидных смол в том, что они достаточно дешевы, устойчивы к гниению и после пропитки или нанесения их на древесину натуральный цвет древесины не изменяется.

Меламиноформальдегидные смолы получают из меламина и формальдегида. Закономерности их образования и отверждения близки к закономерностям образования и отверждения карбаминоформальдегидных смол.

Присоединение формальдегида к меламинам протекает с заметной скоростью уже при 40°C. При этом образуются метилольные производные. Наиболее благоприятной является нейтральная или слабощелочная среда (рН 7,0–8,5). В кислых средах с высокой скоростью образуются нерастворимые олигомеры. Легко присоединяются лишь три моля формальдегида на один моль меламина – образуется триметилломеламин. Следующие три моля присоединяются в более жестких условиях (при значительном избытке формальдегида (12 молей) и температуре выше 80°C), причем в процессе реакции можно выделить тетра-, пента- и гексаметилломеламин. Метилольные производные меламина хорошо растворяются в горячей воде, но быстро осаждаются в виде кристаллических продуктов при охлаждении растворов.

При хранении водных растворов меламиноформальдегидных смол наблюдается медленное возрастание вязкости, что указывает на дальнейшее протекание реакции конденсации. Этот процесс может проходить до превращения раствора в прозрачный гель, характеризующийся наличием поперечных связей в смоле. Гелеобразование можно предотвратить повышением рН растворов смолы до 9,0–9,5.

При высокой температуре (130–150°C) и в присутствии кислотного катализатора отверждение меламиноформальдегидных смол происходит быстро. Повышенная по сравнению с мочевиной функциональность меламина определяет возникновение в смоле большого числа поперечных связей. Меламиноформальдегидные смолы обладают лучшими, чем карбаминоформальдегидные, водо- и термостойкостью, механической прочностью, твердостью и блеском.

Применение карбамино- и меламиноформальдегидных смол. Карбамино- и меламиноформальдегидные смолы широко используются для изготовления клеев как холодного, так и горячего отверждения. Карбаминоформальдегидные смолы составляют основу клеев для производства фанеры, склеивания различных деревянных конструкций.

Применение данных смол для лаков становится возможным после их модификации. Модифицированные смолы пригодны для изготовления лаков горячей и холодной (воздушной) сушки, эмалей и пропиточных растворов для получения слоистых пластиков с повышенными водостойкостью и эластичностью. Покрытия из таких смол обладают большой твердостью, хорошим глянцем, эластичностью, бензо- и маслостойкостью, красивым внешним видом. На поверхность изделий лаки и краски наносят распылением, окунанием или обливом.

Применяют карбаминоформальдегидные смолы в основном как связующие в производстве древесностружечных плит (ДСП) и МДФ. Смолы широко используются в качестве связующих в пресс-порошках, применяемых для изготовления деталей электроарматуры и строительных деталей.

Лабораторная работа № 5

ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЖНОГО ПОЛИЭФИРА ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ АДИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

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

Исходные вещества:

- адипиновая кислота (рис. 2.26) – 29,2 г;
- этиленгликоль (рис. 2.27) – 12,4 г;
- ацетон.

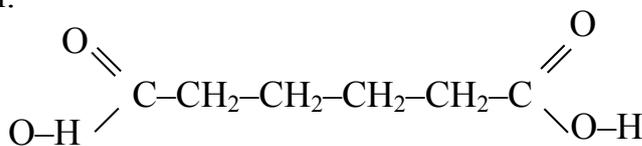


Рис. 2.26. Адипиновая кислота



Рис. 2.27. Этиленгликоль

Адипиновая кислота – белое кристаллическое вещество. Она малотоксична. Пыль и аэрозоли адипиновой кислоты вызывают раздражение слизистых верхних дыхательных путей.

Этиленгликоль – маслянистая бесцветная прозрачная горючая жидкость. Температура вспышки паров 120°C. Этиленгликоль обладает наркотическим действием. При попадании внутрь может вызвать хроническое отравление с поражением жизненно важных органов (действует на сосуды, почки, нервную систему). Этиленгликоль может проникать через кожные покровы.

Оборудование: трехгорлая колба с обратным холодильником; мешалка с гидравлическим затвором; колбонагреватель; ловушка Дина и Старка; термометр на 250°C; жестяная форма для готовой смолы; химический стакан емкостью 50 мл – 2 шт.; воронка; аналитические весы.

Поликонденсация адипиновой кислоты и этиленгликоля

Порядок выполнения работы

1. Взвесить 29,2 г адипиновой кислоты и 12,4 г этиленгликоля и поместить в трехгорлую колбу 1, снабженную термометром 2, мешалкой с гидравлическим затвором 3, ловушкой Дина и Старка (для улавливания образующейся воды) 4 и обратным холодильником 5 (рис. 2.28).

2. Включить колбонагреватель и провести реакцию при температуре в реакционной массе 175–185°C.

3. Тотчас после образования расплава и через 1, 2, 3, 4 ч отобрать пробы реакционной массы и определить кислотные числа.

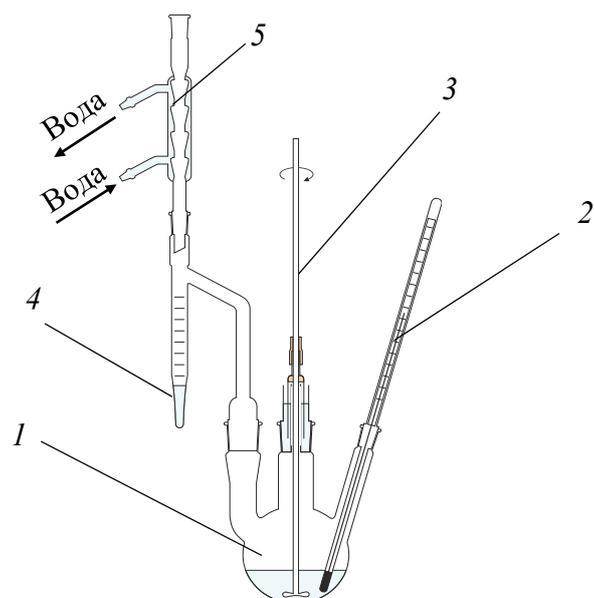


Рис. 2.28. Схема установки:
 1 – трехгорлая колба; 2 – термометр; 3 – мешалка;
 4 – ловушка Дина и Старка; 5 – обратный холодильник

Образовавшуюся вязкую жидкость вылить в горячем виде в жестяную форму, где она при остывании превращается в воскообразную массу.

Определение кислотного числа

Оборудование: стакан вместимостью 50 мл или коническая колба 250 мл с шлифованными холодильниками – 2 шт.; водяная баня; аналитические весы.

Порядок выполнения работы

1. В стаканчики или конические колбы поместить навески полимера 0,5 г и растворить их в нейтральном растворителе (10 мл ацетона). При медленном растворении полимера колбы соединить с обратным холодильником и выдержать в водяной бане при температуре кипения растворителя до растворения смеси.

2. Затем раствор полимера оттитровать 0,5 н. раствором КОН в этиловом спирте в присутствии индикатора (фенолфталеина) до появления розовой окраски.

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

$$\text{КЧ} = \frac{K \cdot a \cdot T \cdot 1000}{g},$$

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

Задание

1. Изучить механизм поликонденсации на примере адипиновой кислоты и этиленгликоля.

2. Вычислить молекулярную массу полученного полиэфира, используя формулу

$$M = \frac{56 \cdot 1000}{KЧ}.$$

Привести графическую зависимость величины молекулярной массы от продолжительности поликонденсации.

3. Привести графическую зависимость количества воды, выделившейся при синтезе, от продолжительности поликонденсации.

4. Предположить, какие побочные процессы могут протекать в рассматриваемой реакционной системе.

Вопросы для допуска к лабораторной работе

1. Какой процесс называют поликонденсацией?

2. Какими свойствами должны обладать мономеры, чтобы вступать в эту реакцию?

3. Основные элементарные стадии процесса получения полиэфира. Какие вещества образуются на каждой из стадий?

4. Что показывает и как определяется кислотное число?

5. Основные правила техники безопасности при работе с реактивами.

Лабораторная работа № 6

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ФЕНОЛА С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ В КИСЛОЙ СРЕДЕ (ПОЛУЧЕНИЕ НОВОЛАКА)

Цель работы: освоить методику получения новолачной фенолоформальдегидной смолы и изучить механизм синтеза смолы в кислой среде.

Исходные вещества:

- фенол – 20 г;
- формалин 37%-ный – 14,2 г;
- соляная кислота (плотность 1,19 г/см³) – 0,4 мл.

***Фенол** и его производные ядовиты, они вызывают ожоги или раздражение кожи. При работе с фенолом необходимо надевать резиновые перчатки. Работу с фенолом и его производными следует проводить в вытяжном шкафу. При попадании их на кожу смыть тампоном, смоченным спиртом.*

***Формальдегид** сильно действует на слизистую оболочку и дыхательные пути, вызывает раздражение кожи. Присутствие в формалине метилового спирта может оказать вредное действие на центральную нервную систему и зрение. Работу с формальдегидом следует проводить только в вытяжном шкафу. При попадании формалина на кожу и слизистую оболочку следует промыть пораженное место водой, 2%-ным раствором соды и снова водой.*

***Высококонцентрированная соляная кислота** – едкое вещество, при попадании на кожу вызывает сильные химические ожоги. Особенно опасно попадание в глаза. Для нейтрализации ожогов применяют раствор слабой щелочи, обычно пищевой соды. При открывании сосудов с концентрированной соляной кислотой пары хлороводорода, притягивая влагу воздуха, образуют туман, раздражающий глаза и дыхательные пути человека.*

***Оборудование:** круглодонная колба емкостью 100 мл; термометр; обратный холодильник; водяная баня; фарфоровая чашка; термометр на 250°C; пипетка; мерный цилиндр на 10 мл; стаканы химические на 50 мл и 250 мл; индикаторная бумага; стеклянная палочка; форма из жести для готовой смолы; плитка электрическая; аналитические весы.*

Порядок выполнения работы

1. В стаканах взвесить указанное выше количество фенола и 37%-ного формалина.
2. В стакан с фенолом прилить формалин, добавить 5 мл воды и перемешать до полного растворения фенола.
3. После растворения фенола с помощью пипетки добавить 0,4 мл концентрированной соляной кислоты.
4. Аккуратно перенести смесь в колбу 1. Соединить колбу 1 с обратным холодильником 2 (рис. 2.29) и нагреть на водяной бане 3 при температуре 90°C до резкого разделения смоляного и водного слоев.

5. Содержимое колбы слить через час после разделения слоев в фарфоровую чашку (под тягой), дать отстояться и слить верхний водный слой.

6. Оставшуюся в чашке жидкую смолу промыть теплой водой (30°C) до нейтральной реакции (проверить рН универсальной индикаторной бумагой), затем высушить смолу при обычном давлении на электрической плитке с асбестовой сеткой, постепенно повышая температуру смолы до 150°C. Готовую смолу слить из фарфоровой чашки в заранее подготовленную жестяную форму.

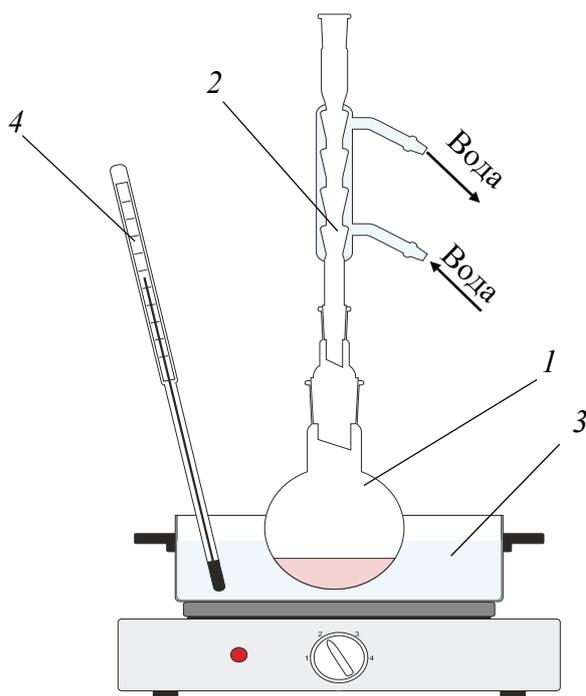


Рис. 2.29. Схема установки:
1 – колба; 2 – обратный холодильник;
3 – водяная баня; 4 – термометр

Полученный продукт конденсации представляет собой смесь растворимых и плавких полиметиленафенолов линейной структуры, который можно превратить в полимер трехмерного строения путем введения специальных добавок, играющих роль агентов, «сшивающих» линейные макромолекулы. В качестве таких добавок можно применять полимеры формальдегида и гексаметилен-тетрамин.

Задание

1. Написать все стадии протекания реакции поликонденсации фенола с формальдегидом в кислой среде.

2. Определить выход олигомерной смолы (в граммах и процентах от фенола).

Лабораторная работа № 7

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ФЕНОЛА С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ (ПОЛУЧЕНИЕ РЕЗОЛА)

Цель работы: освоить методику получения резольной фенолоформальдегидной смолы; изучить механизм синтеза смолы в щелочной среде.

Исходные вещества:

– фенол – 17,5 г;

– формалин 40%-ный (36%-ный) – 17,7 г (19,72 г);

– аммиак 25%-ный – 3,0 мл.

Оборудование: колба трехгорлая круглодонная емкостью 300 мл; обратный холодильник; водяная баня; термометр; фарфоровая чашка; жестяная форма.

Порядок выполнения работы

1. В трехгорлую колбу поместить 17,5 г фенола, 17,7 г (или 19,72 г) формалина и 3,0 мл 25%-ного аммиака.

2. Смесь нагреть на водяной бане, подключив обратный холодильник и поддерживая температуру 90°C. Примерно через 1–2 ч содержимое колбы мутнеет и разделяется на два слоя – водный и нижний смоляной.

3. Нагревание продолжать еще один час и перелить содержимое колбы в фарфоровую чашку, охладить и слить верхний надсмольный слой.

4. Полученный продукт промыть теплой водой до нейтральной реакции (рН промывных вод проверить индикаторной бумагой). Промытую смолу слить в заранее приготовленную жестяную форму.

Задание

1. Написать все стадии протекания реакции поликонденсации фенола с формальдегидом в щелочной среде.
2. Определить выход олигомерной смолы (в граммах и процентах от фенола).

Вопросы для допуска к лабораторным работам № 6 и № 7

1. В чем отличие свойств новолачных от резольных смол?
2. Что получается при конденсации фенола с формальдегидом в кислой и щелочной среде? Подтвердить ответ уравнениями реакции.
3. Написать процессы отверждения новолачных и резольных смол.
4. Основные правила техники безопасности при работе с реактивами.
5. Назовите области применения фенолоформальдегидных смол.

Лабораторная работа № 8

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ КАРБАМИДА С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ

Цель работы: изучить процесс получения карбамидоформальдегидной смолы, определить ее жизнеспособность и время отверждения.

Исходные вещества:

- карбамид – 30 г;
- формалин 40%-ный – 106 г;
- аммиак 25%-ный – 2,6 г; спирт этиловый – 10 мл.

Аммиак в жидком или газообразном состоянии оказывает раздражающее действие на дыхательные пути и кожу. Попадание водного раствора аммиака на кожу вызывает химические ожоги с последующим отравлением всего организма продуктами распада; безводный жидкий аммиак помимо тяжелых ожогов вызывает еще обморожение. В этом случае необходимо промыть пораженное место проточной водой, с последующей нейтрализацией 2%-ным раствором борной кислоты. При попадании в глаза возможна полная потеря зрения в результате разрушения глазного яблока; при попадании внутрь – смертельный исход. Все работы с водным раствором аммиака необходимо вести только в вытяжном шкафу.

Оборудование: трехгорлая колба вместимостью 250 мл, снабженная обратным холодильником и мешалкой (рис. 2.30); термометр со шкалой на 150°C; стакан химический емкостью 50 мл – 2 шт.; индикаторная бумага; стеклянная палочка; водяная баня.

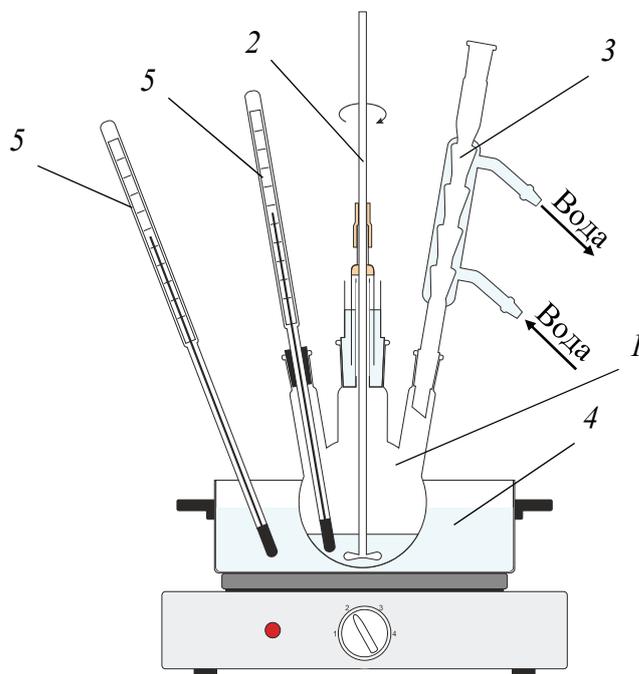


Рис. 2.30. Схема лабораторной установки:
1 – трехгорлая колба; 2 – мешалка;
3 – обратный холодильник; 4 – водяная баня; 5 – термометр

Порядок выполнения работы

1. В трехгорлую колбу 1, снабженную мешалкой 2 и обратным холодильником 3, поместить 106 г формалина, прибавить 2,6 г аммиачной воды и нагреть на водяной бане 4 в течение получаса при 50°C.

2. Горячий раствор отфильтровать (если он помутнел) через бумажный фильтр и проверить концентрацию водородных ионов (рН) в растворе; если рН ниже 7,6–7,8, то добавить аммиачную воду каплями.

3. Затем к фильтрату прибавить 15 г карбамида, нагреть смесь в течение получаса при 80°C, после чего в колбу прилить 10 мл спирта и добавить остальной карбамид.

4. Смесь нагревать при 80°C до тех пор, пока концентрация водородных ионов не достигнет величины 4,5, что происходит обычно спустя 3 ч.

5. Продукт конденсации представляет собой жидкий прозрачный сироп. Его переносят в фарфоровую чашку и упаривают в сушильном шкафу при температуре 70–80°C до консистенции густого сиропа.

6. Полимер высушивается при комнатной температуре 5–8 сут.

Определение «жизнеспособности» смолы

Порядок выполнения работы

1. В фарфоровом стакане или чашке взвесить 5 г смолы, добавить 0,05 г (1%) тонкоизмельченного хлористого аммония и тщательно перемешать.

2. Приготовленный раствор при периодическом перемешивании выдержать при температуре $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ до начала желатинизации. Время от момента добавления хлористого аммония до начала желатинизации раствора определяет его жизнеспособность.

Определение времени отверждения

Порядок выполнения работы

1. В стакан поместить 5 г смолы при температуре $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$, добавить 0,05 г (1%) тонкоизмельченного хлористого аммония и тщательно перемешать стеклянной палочкой в течение 5 мин.

2. В пробирку диаметром 16 мм перенести 2 г раствора и опустить ее в кипящую водяную баню так, чтобы уровень раствора в пробирке был на 10–20 мм ниже уровня воды в водяной бане, и включить секундомер.

3. Раствор непрерывно перемешивать стеклянной палочкой до начала его желатинизации. Время от момента погружения пробирки в кипящую воду до момента желатинизации раствора принимается за время отверждения смолы.

Задание

1. Описать с помощью уравнений реакций механизм получения и отверждения карбамидной смолы.

2. Определить жизнеспособность смолы и время ее отверждения.

Вопросы для допуска к лабораторной работе

1. Какие Вы знаете мономеры для получения альдегидоформальдегидных смол?

2. Что получается при конденсации карбамида с формальдегидом в слабощелочной среде? Подтвердить ответ уравнениями реакции.

3. Основные правила техники безопасности при работе с реактивами.

4. Назовите области применения аминоальдегидных смол.

Контрольные вопросы

1. Какие реакции называются реакциями поликонденсации?

2. В чем отличие и сходство реакций поликонденсации и полимеризации?

3. Какие мономеры могут использоваться при указанных процессах?

4. Назовите виды реакций поликонденсации.

5. Как зависит структура образующихся продуктов от природы исходных мономеров?

6. Как влияют концентрация мономера и температура на процесс поликонденсации?

7. Охарактеризуйте элементарные стадии процесса поликонденсации. Приведите примеры реакций.

8. Какие факторы влияют на поликонденсационное равновесие?

9. Какие побочные процессы могут происходить при поликонденсации (реакции деструкции, циклизации, сшивания)?

10. Почему молекулярная масса поликонденсационных полимеров значительно меньше, чем полимеризационных?

11. Способы проведения процессов поликонденсации. Перечислите преимущества и недостатки каждого способа.

12. Из каких мономеров получают феноло- и аминоальдегидные смолы?

13. Назовите условия получения фенолоальдегидных смол новолачного и резольного типов.

14. Чем отличаются свойства новолачных смол от резольных? Какие полимеры относятся к термопластичным, а какие к термоактивным?

15. Назовите условия отверждения феноло- и аминоальдегидных смол.

Глава 3



ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Химические превращения полимеров включают разнообразные химические реакции, приводящие к изменению химического строения или степени полимеризации макромолекул. Способность полимеров к химическим превращениям и взаимодействиям определяется природой связей, образующих основную и боковые цепи макромолекул, а также наличием в их составе тех или иных функциональных групп.

Существует классификация химических реакций полимеров, в основу которой положен характер изменения молекулярной массы:

– *полимераналогичные превращения* – молекулярная масса остается практически неизменной. Это реакции внутримолекулярного отщепления и циклизации. Реакции осуществляются в боковых или основных цепях макромолекул, но не приводят к изменению их длины;

– *процессы сшивания* – молекулярная масса увеличивается. Это реакции сшивания отдельных макромолекул друг с другом с образованием разветвленной сетчатой структуры (например, получение привитых сополимеров и блок-сополимеров);

– *процессы деструкции* – молекулярная масса уменьшается. Это процессы, сопровождающиеся разрывом макромолекул под действием различных факторов (нагрев, облучение) или химических реагентов.



3.1. Полимераналогичные превращения

Полимераналогичные превращения – это химические реакции входящих в состав элементарного звена функциональных

групп с низкомолекулярными соединениями, протекающие без разрыва химических связей в макромолекуле и не приводящие к изменению строения ее скелета. В результате таких превращений из основного полимера получают его полимер-аналог (например, ряд высокомолекулярных соединений, которые получены на основе природного полимера целлюлозы, представляющего собой многоатомный спирт (рис. 3.1).

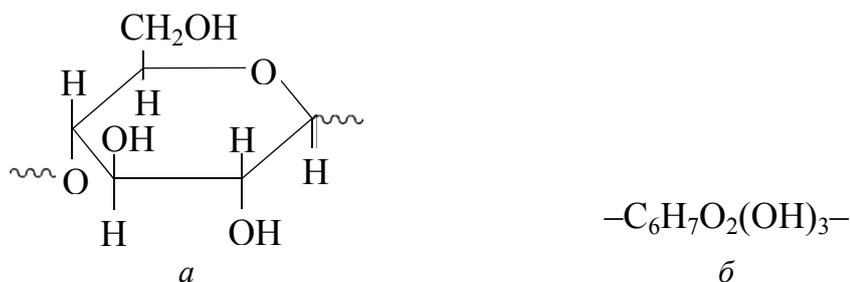


Рис. 3.1. Химическая структура (*a*) и общая формула (*б*) элементарного звена целлюлозы

Например, при получении эфиров целлюлозы используются реакции гидроксильных групп составных звеньев. Так, при взаимодействии целлюлозы с уксусным ангидридом получается полимер-аналог – триацетат целлюлозы (рис. 3.2).

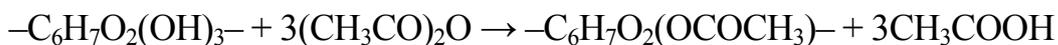


Рис. 3.2. Схема получения полимер-аналогов триацетата целлюлозы

Целлюлозу можно ацетилировать также хлористым ацетилом в присутствии пиридина. Однако этот процесс идет очень медленно, и целлюлоза подвергается сильной деструкции.

Процессы полимераналогичных превращений могут протекать за счет цепи реакций. Типичным примером такой ситуации является получение поливинилового спирта (ПВС) и его производных. Поливиниловый спирт не может быть получен из собственного мономера (винилового спирта) в результате его полимеризации. Попытки сделать это приводят к изомеризации мономера в альдегид (рис. 3.3).



Рис. 3.3. Реакция изомеризации винилового спирта в уксусный альдегид

Осуществляя реакцию полимераналогичных превращений, можно получить поливиниловый спирт из поливинилацетата (ПВА). На первой стадии из мономера (винилацетата) получают основной полимер – поливинилацетат (рис. 3.4, *a*), а затем из основного полимера по реакции гидролиза получаем полимер-аналог – поливиниловый спирт (рис. 3.4, *б*) и, как побочный продукт, уксусную кислоту. Из полученного ПВС можно, например, получить поливинилбутираль.

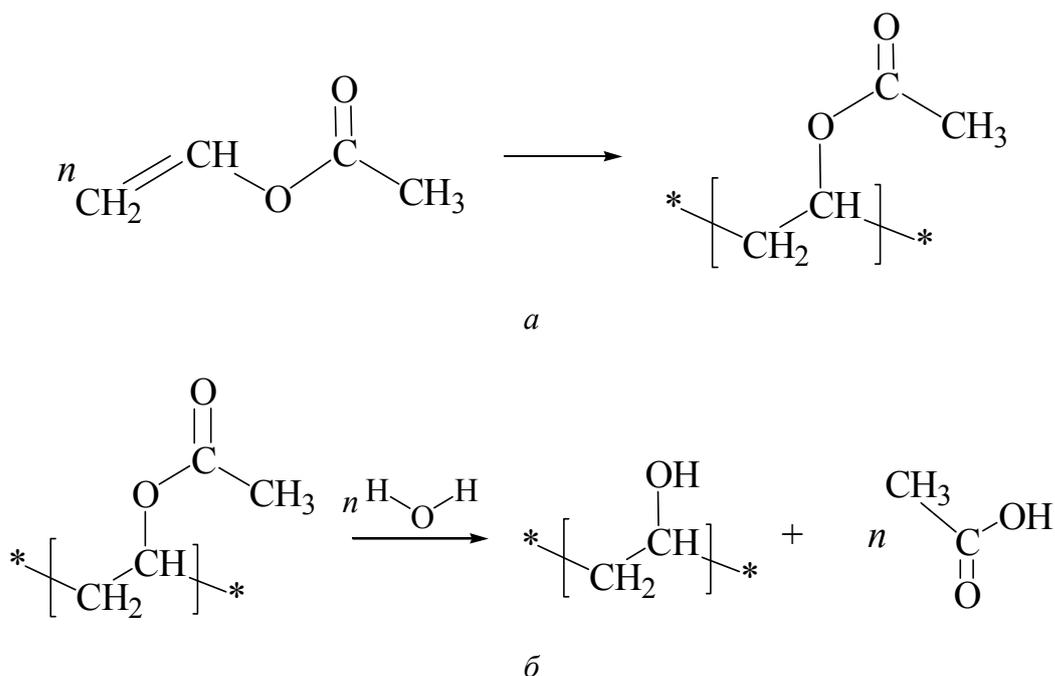


Рис. 3.4. Схема получения поливинилацетата (*a*), основного полимер-аналога – поливинилового спирта (*б*)

Для того чтобы реакции полимераналогичных превращений были реализованы в возможно более полном объеме, процессы эти должны проходить в условиях, когда низкомолекулярный компонент реакции имеет доступ к функциональным группам составных звеньев, а поэтому реакции полимераналогичных превращений лучше всего проводить в растворе полимеров. Если же это невозможно (что чаще всего наблюдается на практике), т. е. полимераналогичное превращение представляет собой гетерогенный процесс и твердый полимер взаимодействует с жидким или газообразным реагентом, то определенным образом осуществляется предварительная подготовка полимера к реакции, т. е. активация твердого полимерного вещества. Например, при полимераналогичной реакции

получения простых эфиров целлюлозы последнюю обрабатывают щелочью, а при получении нитроцеллюлозы – смесью H_2SO_4 и HNO_3 в отношении 4 : 1. В этих веществах целлюлоза набухает, в ней ослабляется межмолекулярное взаимодействие, увеличивается межмолекулярное расстояние, открываются гидроксильные группы, которые раньше участвовали в создании водородных связей.

Реакции полимераналогичных превращений следует осуществлять в возможно более мягких условиях, при максимально низкой температуре, в среде инертного газа, чтобы исключить возможность окислительных процессов, процессов деструкции.



3.2. Процессы сшивания

Процессы структурирования (сшивания), или переход линейной структуры полимера в пространственную, – это результат межмолекулярных реакций, т. е. взаимодействия макромолекул друг с другом. Процессы сшивания очень часто реализуются при переработке ряда полимеров, реакционноспособных олигомеров, каучуков и пленкообразующих веществ в изделия. Эти процессы называются по-разному: вулканизация (для каучуков при получении резины), отверждение (для смол), мостикообразование, структурирование, высыхание (для лаков).

Процессы сшивания относятся к группам макромолекулярных реакций. Эти процессы очень широко применяются в технологии, потому что они дают возможность: получать изделия, характеризующиеся повышенной прочностью и термостойкостью, поскольку между макромолекулами возникают поперечные связи, удерживающие их друг с другом; получать устойчивые к действию органических растворителей и повышенных температур лаковые покрытия, потому что при сшивании полимер переходит в неплавкое нерастворимое состояние; получать прочные и устойчивые к нагреванию клеевые соединения.

Соединение линейных макромолекул посредством химических связей может быть осуществлено многочисленными методами, которые можно разделить на следующие типы:

- реакция функциональных групп молекул различных полимеров;
- реакция функциональных групп одного и того же полимера;
- реакция макромолекул с полифункциональными низкомолекулярными соединениями (отверждающим или вулканизирующим агентом).

Рассмотрим способы получения полимеров с сетчатой структурой.

1. Наиболее простой вариант создания полимерной сетки – это химическая реакция между функциональными группами, принадлежащими различным макромолекулам, например реакции, происходящие при отверждении резольных смол (рис. 3.5).

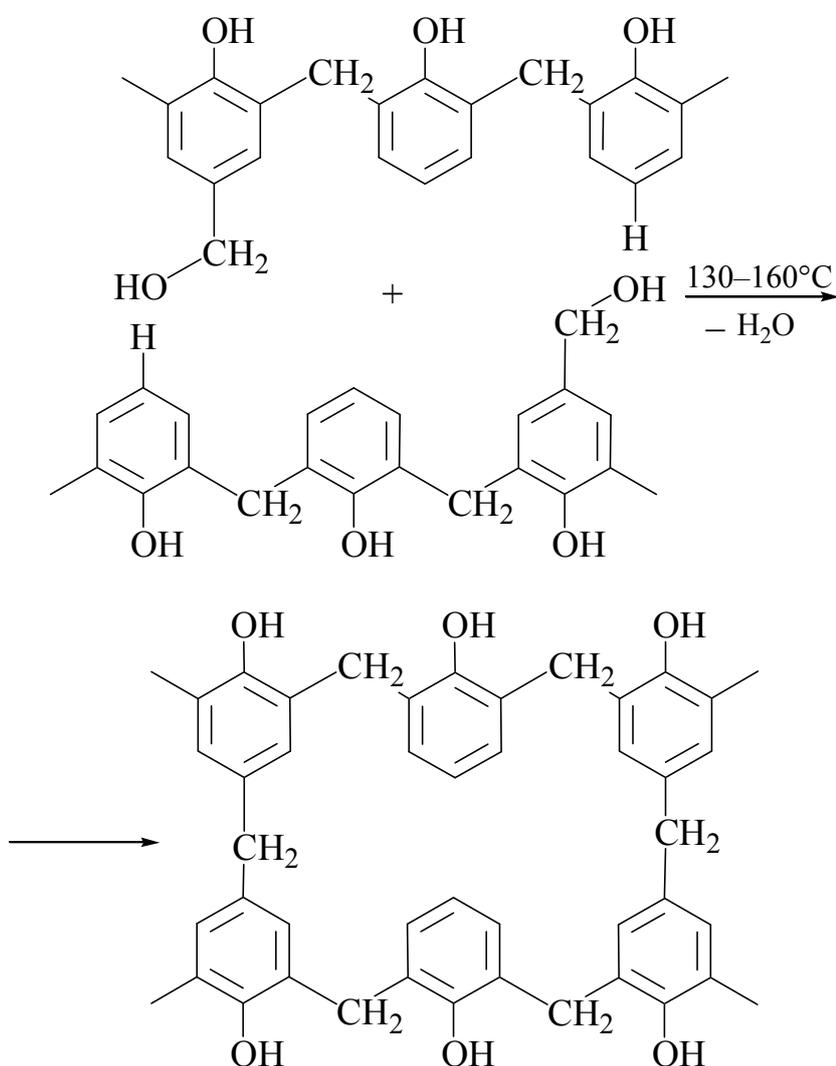


Рис. 3.5. Схема отверждения (сшивки) реакционноспособного фенолоформальдегидного олигомера

2. Часто для осуществления процесса сшивания в полимеры в определенном процентном отношении вводятся специальные добавки – отвердители. Например, холодное отверждение эпоксидных смол осуществляется при комнатной температуре при помощи диаминов (рис. 3.6).

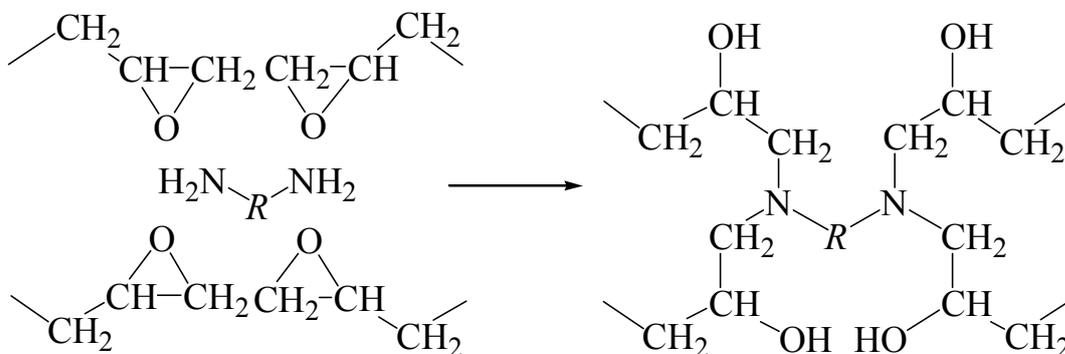


Рис. 3.6. Схема холодного отверждения реакционноспособной эпоксидной смолы

3. По радикальному (полимеризационному) механизму осуществляется радиационное и пероксидное сшивание.

При радиационном сшивании под действием излучения в полимере образуются свободные радикалы, которые рекомбинируют (соединяются), образуя сшивки между макромолекулами (рис. 3.7). Аналогично осуществляются процессы сшивания, инициированные пероксидами и гидропероксидами.

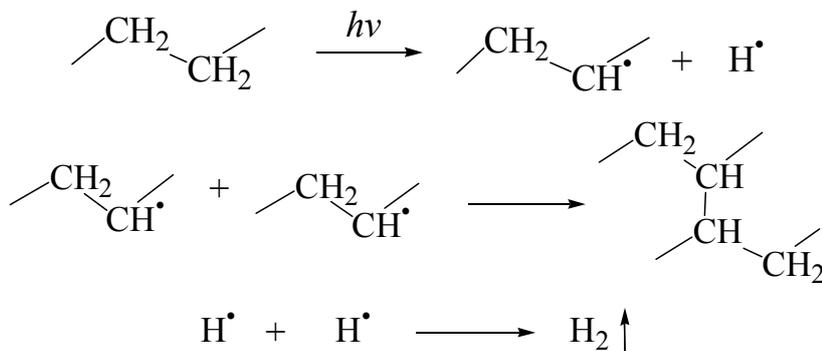


Рис. 3.7. Схема радиационной сшивки полиэтилена

4. По механизму сополимеризации ненасыщенного полимера и низкомолекулярной добавки, содержащей кратные связи (виниловый мономер, чаще всего стирола или метилметакрилата), получают, например, ненасыщенные полиэфирные смолы.

Поликонденсацией малеинового ангидрида и гликоля получают смолу – ненасыщенный полиэфир, содержащий в составе основной цепи двойные связи (рис. 3.8).

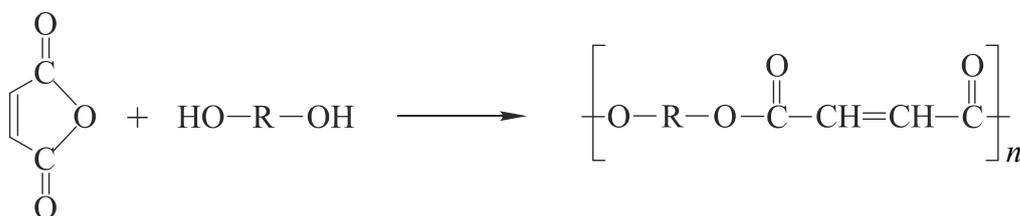


Рис. 3.8. Схема получения ненасыщенного полиэфира из малеинового ангидрида и гликоля

Далее полученный ненасыщенный полиэфир растворяют в стироле (или метилметакрилате). При добавлении в такую смесь инициатора радикальной полимеризации происходит сшивание макромолекул полиэфира макромолекулами полистирола или полиметилметакрилата (рис. 3.9).

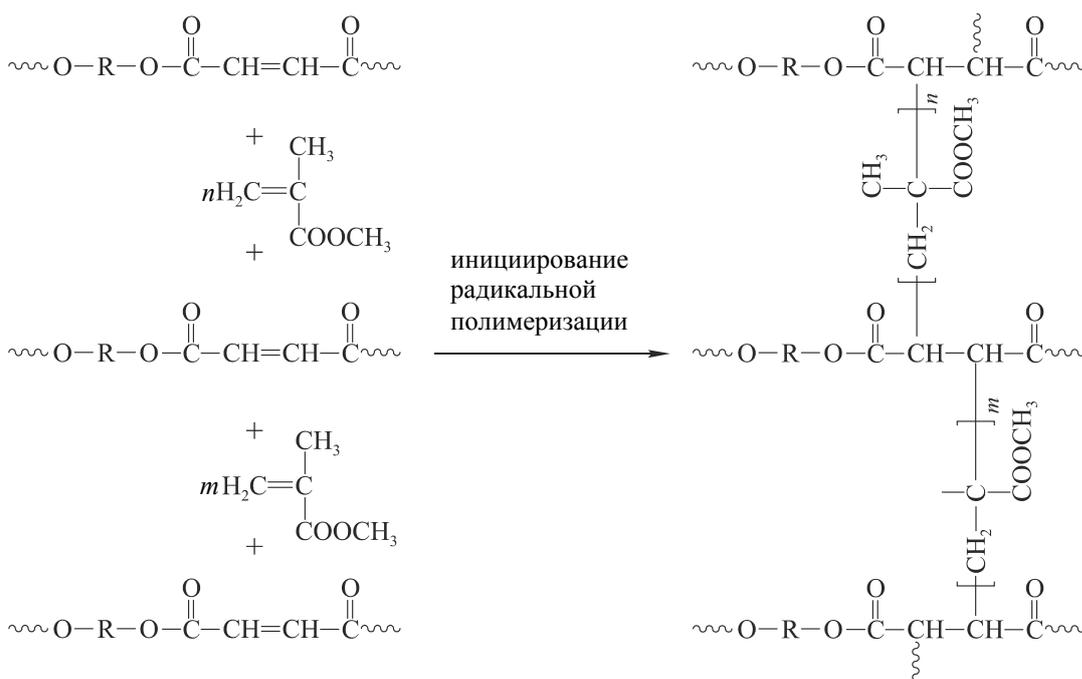


Рис. 3.9. Схема сшивания ненасыщенного полиэфира молекулами полиметилметакрилата по механизму радикальной сополимеризации

Обычно такими полиэфирными смолами пропитывают стеклоткани и ткани из углеродного волокна (карбон), помещенные в

специальную форму. После отверждения получают готовые изделия, обладающие высокой прочностью, химической стойкостью, водостойкостью, атмосферостойкостью (трубы, корпуса лодок, элементы кузова автомобилей и т. д.).



3.3. Процессы деструкции полимеров

При хранении и переработке полимерных материалов, а также при эксплуатации изделий из них полимеры подвергаются воздействию различных факторов: механических нагрузок, повышенной температуры, ультрафиолетового (УФ) и радиационного излучения. Эти факторы, действуя отдельно или вместе, вызывают в полимерах необратимые химические реакции двух типов: деструкции (когда происходит разрыв связи в основной цепи макромолекул) и структурирования (сшивания). Уменьшение молекулярной массы полимеров сопровождается ухудшением их эксплуатационных свойств: теряется эластичность, снижается механическая прочность, появляется хрупкость материала, повышается его жесткость, ухудшаются диэлектрические свойства, изменяется цвет, гладкая поверхность становится шероховатой. Эти изменения свойств полимеров во времени называются *старением*.

Процессы деструкции (относятся к макромолекулярным реакциям) – это химические превращения в полимерах, которые приводят к разрыву химических связей, уменьшению молекулярной массы, ухудшению физико-механических характеристик, т. е. негативно сказываются на свойствах полимерного материала.

Деструкция полимеров может протекать под действием химических веществ (воды, кислот, щелочей, спиртов, кислорода, озона и др.) – это химическая деструкция; под влиянием физических воздействий (температуры, света, излучения, механических воздействий) – физическая деструкция; под действием микроорганизмов – биологическая деструкция.

Химическая деструкция наиболее характерна для гетероцепных полимеров. При этом она протекает избирательно с разрывом связи углерод – гетероатом. Связь углерод – углерод устойчива к

действию большинства химических реагентов, поэтому предельные карбоцепные полимеры (полиэтилен, полипропилен) обычно в меньшей степени склонны к химической деструкции (например, в полиэтиленовых емкостях хранят концентрированную серную кислоту, концентрированные щелочи). Деструкция карбоцепных полимеров возможна только в очень жестких условиях (высокая температура, присутствие сильных окислителей) или при наличии боковых групп, снижающих прочность связи в основной цепи полимера (полистирол, полиметилметакрилат).

Деструкция полимеров под действием физических факторов не имеет избирательного характера – физическая деструкция происходит и в гетероцепных, и в карбоцепных полимерах. Конечным продуктом являются полимеры с более низкой молекулярной массой.

В зависимости от характера внешнего воздействия различают: химическую деструкцию, термическую, радиационную, механическую, фотодеструкцию, биодеструкцию. Однако в реальных условиях деструкция происходит при одновременном воздействии сразу нескольких факторов. Например, полиэтиленовая пленка на теплице одновременно подвергается воздействию УФ-излучения и кислорода воздуха.

Промышленным путем защиты полимеров от старения и стабилизации свойств изделий из них во времени является введение в полимеры специальных добавок – стабилизаторов. Этот прием называется стабилизацией полимеров.

Стабилизаторы, подавляющие развитие реакций деструкции, называются ингибиторами. Ингибитор – это вещество, распадающееся с образованием радикала. Эффективность такого стабилизатора тем больше, чем меньше активность в развитии цепных реакций и больше устойчивость во времени подобного радикала. Все используемые стабилизаторы делятся на следующие группы:

- антиоксиданты (от действия кислорода воздуха);
- антиозонанты (от действия озона);
- фотостабилизаторы, или светостабилизаторы (от УФ-излучения);
- термостабилизаторы (от действия повышенных температур);
- антирады (от действия излучения с высокой энергией);
- противоутомители (от механического воздействия).

Лабораторная работа № 9

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕАКЦИОННОСПОСОБНОСТИ ОЛИГОМЕРОВ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНОГО ТИПА

Цель работы: определить скорость и степень отверждения смол новолачного и резольного типа.

Исходные вещества:

– фенолоформальдегидные смолы резольного и новолачного типов – по 1 г;

– уротропин – 0,15 г;

– ацетон – 150,0 мл.

Оборудование: полимеризационный диск – 2 шт.; секундомер; стеклянная палочка; водяная баня; термометр; фарфоровая ступка; аппарат Сокслетта.

Определение скорости отверждения олигомера

Наиболее распространенным способом оценки скорости отверждения является использование полимеризационных дисков. Сбоку в диске имеется отверстие для термометра, в центре – углубление для испытуемого материала.

Порядок выполнения работы

1. 1,0 г новолачной смолы смешать в ступке с 0,1 г уротропина.

2. На металлическую плитку с отверстием для термометра, нагретую до 160°C, насыпать смесь смолы с уротропином и распределить ее равномерно по площадке.

3. Период от момента помещения смолы на плитку до момента, когда смола перестанет тянуться в виде нитей и приклеиваться к лопатке, считается временем отверждения (оценивается с помощью секундомера).

Определение скорости отверждения резольной смолы проводят так же, с той лишь разницей, что резольная смола при нагревании отверждается самопроизвольно, без введения сшивающих агентов.

Определение степени отверждения

Порядок выполнения работы

1. Продукт отверждения резольной и новолачной смолы по 1 г поместить в патроны из фильтровальной бумаги и вместе с

патронами экстрагировать в аппарате Сокслетта ацетоном в течение 3 ч.

2. По окончании экстрагирования патрон вынуть, высушить при 105°C до постоянной массы и взвесить.

3. Содержание растворимой в ацетоне части определить по формуле

$$X = \frac{g_2}{g_1} \cdot 100,$$

где X – содержание растворимых веществ, %; g_2 – остаток порошка после экстрагирования, г; g_1 – навеска порошка в экстракционном патроне, г.

Задание

1. Определить скорость и степень отверждения новолачных и резольных смол.

2. Написать механизм отверждения фенолоформальдегидных смол новолачного и резольного типов.

3. Пояснить физический смысл понятия «степень отверждения».

Вопросы для допуска к лабораторной работе

1. В чем отличие свойств новолачных смол от резольных?

2. Что получается при конденсации фенола с формальдегидом в кислой и щелочной среде? Подтвердить ответ уравнениями реакции.

3. Основные правила техники безопасности при работе с реактивами.

4. Назовите области применения фенолоформальдегидных смол.

Лабораторная работа № 10

ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Цель работы: осуществить термическую деполимеризацию полиметилметакрилата.

Исходные вещества:

– полиметилметакрилат (стружка, порошок, опилки) – 0,5 г;

Оборудование: пробирка с пробкой и газоотводной трубкой; пробирка для сбора мономера; стакан химический емкостью 200 мл; спиртовка; весы технические.

Порядок выполнения работы

1. В пробирку поместить (не более $1/5$ ее объема) навеску (около 0,5 г) измельченного полимера и плотно закрыть ее пробкой с газоотводной трубкой.

2. Пробирку с полимером закрепить наклонно в штативе (для стекания жидкости).

3. Конец газоотводной трубки опустить до дна пробирки-приемника, охлаждаемой снегом или водой со льдом.

4. Нагреть пробирку со стружками на пламени спиртовки, начиная нагрев обязательно сверху, иначе произойдет закупорка пробирки.

5. Нагревание продолжать до почти полного исчезновения полимера – стружек. В результате разложения полимера в пробирке-приемнике собирается жидкость с характерным запахом.

Задание

1. Составить схему реакции деполимеризации полиметилметакрилата;

2. Оценить количество деполимеризовавшегося продукта.

Вопросы для допуска к лабораторной работе

1. Что такое деполимеризация и какие полимеры наиболее склонны к деполимеризации.

2. Назовите условия осуществления деполимеризации.

3. Какой продукт образуется при деполимеризации полиметилметакрилата?

4. Назовите области использования полиметилметакрилата.

Контрольные вопросы

1. Классификация химических реакций полимеров.

2. Каковы отличительные особенности химических реакций полимеров по сравнению с реакциями низкомолекулярных веществ?

3. Дайте определение полимераналогичным превращениям. Приведите примеры реакций.

4. Может ли быть получен посредством полимераналогичных превращений: а) ксантогенат целлюлозы; б) полиизопрен; в) полиметилметакрилат; г) сополимер стирола с бутадиеном;

д) поливинилацетат; е) поливинилбутираль? Напишите уравнения соответствующих реакций.

5. Какие реакции могут привести к сшиванию макромолекул? Приведите примеры.

6. Назовите основные способы получения сетчатых структур полимеров. Приведите примеры.

7. Назовите основные способы получения привитых и блок-сополимеров. Приведите примеры.

8. В чем заключаются реакции деструкции полимеров? Какие виды деструкции вам известны?

9. Какие из предложенных полимеров более устойчивы к термической деструкции: а) полиэтилен; б) сшитый полиэтилен; в) отвержденная фенолформальдегидная смола; г) целлюлоза; д) простой эфир целлюлозы; е) натуральный каучук? Поясните свой выбор.

10. Какие процессы протекают в полимерах при фотохимической, радиационной и биохимической деструкции?



Глава 4

ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ

Целью физики полимеров является установление количественных корреляций и зависимостей между химическим строением полимера (конфигурацией макромолекулы), формой макромолекулы (конформацией), надмолекулярной структурой (физическим состоянием полимерного материала – стеклообразным, высокоэластическим, вязкотекучим) и эксплуатационными свойствами этого полимерного материала.



4.1. Надмолекулярная структура полимеров. Фазовые и физические состояния полимеров

Полимеры могут находиться только в двух агрегатных состояниях: твердом и жидком.

Первичными структурными элементами в полимерах являются *макромолекулы*. Совокупность макромолекул образует более сложные структурные образования, называемые *надмолекулярной структурой*.

Разновидности молекулярного и надмолекулярного уровней определяют тип надмолекулярной структуры.

Особенности структуры полимеров и возникающие в них взаимодействия обуславливают специфические физико-механические свойства (твердость, эластичность, термостойкость, механическую прочность и др.) и определяют качество изделий на их основе.

Молекулы полимеров могут быть выстроены аккуратным, упорядоченным образом, такой полимер называется кристаллическим. В других случаях порядок отсутствует, и полимерные цепочки образуют хаотичную массу. Такой полимер мы называем аморфным.

Макромолекулы полимеров могут вытягиваться в прямые линии и аккуратно складываться (рис. 4.1):

Однако не всегда у них получается вытягиваться столь ровно. Макромолекулы большинства полимеров вытягиваются только на небольшое расстояние, после чего они складываются сами с собой (рис. 4.2).

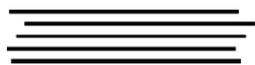


Рис. 4.1. Макромолекулы полимера, уложенные в прямые линии



Рис. 4.2. Макромолекула полимера, сложенная сама с собой

Макромолекулы не только складываются, они образуют пачки таких сложенных цепочек, называемые ламеллами (рис. 4.3).

Ламеллы – это и есть полимерные кристаллы, однако они не всегда такие «аккуратные». Очень часто часть макромолекулы включена в этот кристалл, а часть – нет (рис. 4.4):

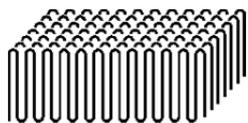


Рис. 4.3. Ламела



Рис. 4.4. Ламела с макромолекулами, частично покинувшими кристалл

Большинство кристаллических полимеров не являются на 100% кристаллическими. Всегда находятся макромолекулы или части макромолекул, не входящие в состав кристаллов и не укладываемые ни по какой схеме. Такие макромолекулы находятся в аморфном состоянии. Таким образом, даже высококристаллический полимер на самом деле содержит две составляющие: кристаллическую и аморфную фазы. Кристаллическая часть находится внутри ламелл, а аморфная часть – снаружи (рис. 4.5).

Ни один полимер не является полностью кристаллическим, многие полимерные материалы представляют собой чередование кристаллических и аморфных областей. Для полимеров это положительное свойство. Кристалличность делает полимерный материал жестким, а аморфные области придают материалу вязкость,

т. е. способность деформироваться, не ломаясь и не рассыпаясь при этом на множество осколков. Некоторые полимеры являются в очень высокой степени кристаллическими, а другие в высокой степени аморфными. Высококристаллические полимеры: полиэтилен, полипропилен, синдиотактический полистирол, полиамиды. Аморфные полимеры: полиметилметакрилат, атактический полистирол, поликарбонат, полиизопрен, полибутадиен.

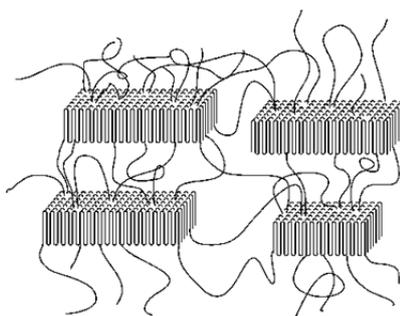


Рис. 4.5. Полимерный кристалл

Аморфные полимеры в зависимости от температуры могут существовать в трех физических состояниях: стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем.

В *стеклообразном* состоянии происходит колебательное движение атомов и групп атомов, образующих макромолекулы, около положений равновесия. Это твердое жесткое аморфное состояние.

Высокоэластическое состояние характеризуется подвижностью сегментов, однако движение макромолекул как отдельных кинетических единиц невозможно. При высокоэластическом состоянии развиваются значительные обратимые высокоэластические деформации. Это состояние характерно только для полимеров.

В *вязкотекучем* состоянии происходит интенсивное тепловое движение отдельных звеньев, сегментов и перемещение цепи как единого целого. Полимер в этом состоянии способен течь под действием приложенного напряжения. Переходы полимеров из одного физического состояния в другое происходят в пределах одной фазы (аморфной).

Переходы полимеров из кристаллического состояния в аморфное и обратно называются *фазовыми*. Различают фазовые переходы первого и второго рода. *Плавление и кристаллизация* являются фазовыми переходами первого рода. Этим переходам соответствует скачкообразное изменение внутренней энергии,

объема, энтропии и теплового эффекта. Для фазовых переходов второго рода характерно непрерывное изменение внутренней энергии, объема, энтропии, т. е. теплота не выделяется и не поглощается.

Для определения фазовых состояний и переходов полимера используют структурный и динамический критерии. Структурный критерий основан на оценке характера изменения структуры полимера на молекулярном уровне, которое может быть зафиксировано дифракционными методами исследования (рентгенография, электронография). Термодинамические критерии основаны на оценке изменения термодинамических свойств, которое может быть обнаружено методами дилатометрии, калориметрии, дифференциально-термического анализа, обращенной газовой хроматографии.

Для определения физических состояний полимеров и границ их существования часто используют *метод термомеханического анализа* (ТМА), который основан на изменении деформируемости полимеров в широком интервале температур. Наиболее важное значение метод ТМА имеет для установления температурных пределов существования стеклообразного, высокоэластического и вязкотекучего состояний. Метод ТМА позволяет определить температуры кристаллизации и плавления, начало химического разложения, выяснить способность полимера к структурированию и разнообразным химическим превращениям. Метод используется также для изучения влияния пластификаторов, наполнителей и других добавок на технологические свойства полимеров.



4.2. Деформационные свойства полимеров

Деформация полимеров – это изменение формы или объема полимера под действием внешней силы. Деформация материала обуславливается перемещением макромолекул или агрегатов в массе материала. Выделяют несколько типов деформации: упругая, высокоэластическая и пластическая (необратимая). Упругая деформация обуславливается способностью материала полностью восстанавливать исходную форму сразу же после снятия

нагрузки и описывается законом Гука. Высокоэластическая деформация характерна только для полимеров с высокой гибкостью макромолекул, в которых конформационные переходы могут происходить достаточно легко. Аналогичную природу имеет вынужденная высокоэластическая деформация. Такая деформация проявляется у полимеров в твердом, стеклообразном состоянии и происходит при быстрых конформационных превращениях под действием больших по величине механических нагрузок. Такая деформация отличается от пластической, поскольку при нагреве до температуры стеклования или при набухании полимера она полностью ликвидируется, и полимерный образец снова принимает исходную форму. Пластическая деформация обуславливается необратимым перемещением макромолекул или их агрегатов.

Способность к большим обратимым деформациям является характерным свойством полимерных материалов. Это свойство характеризует внутреннюю реакцию полимера на внешнее воздействие, выражающуюся в деформации – изменении формы полимерного образца. В зависимости от видов воздействия на полимерный образец различают деформации растяжения, сжатия, изгиба, сдвига, кручения, всестороннего сжатия и др. Наиболее важным деформационным свойством полимеров является зависимость деформации от величины прилагаемого напряжения – так называемая диаграмма «напряжение – деформация». Такие диаграммы снимают на разрывных машинах и динамометрах. Вид диаграмм $\varepsilon = f(\sigma)$ определяется главным образом фазовым и физическим состояниями полимера.

Особенности стеклообразного состояния полимеров. При переходе из расплава в твердое состояние в полимерах могут протекать два процесса: кристаллизация (создание упорядоченной структуры) и стеклование (фиксация беспорядочного расположения макромолекул). При такой фиксации в полимере появляется пространство, не занятое макромолекулами («свободный объем»), что определяет отличительные особенности физических свойств полимеров в стеклообразном состоянии.

Стеклообразные полимерные материалы обладают способностью к так называемому нехрупкому разрушению. Полимерный материал может необратимо деформироваться, но при этом не рассыпаться на множество осколков, как минеральные стекла или керамика.

Для стеклообразного состояния характера так называемая «вынужденная высокоэластичность» (вынужденная высокоэластическая деформация). Рассмотрим кривую растяжения стеклообразного полимера (рис. 4.6).

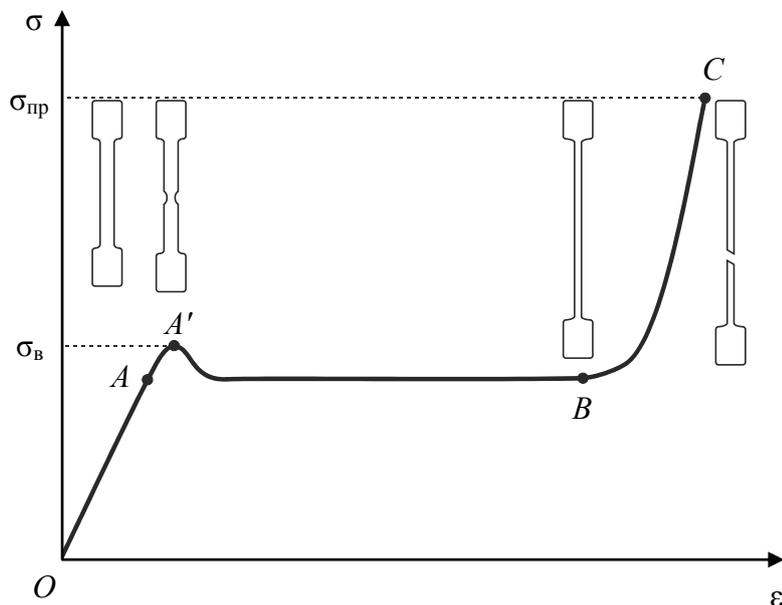


Рис. 4.6. Деформационные кривые, характерные для аморфных полимеров:
 ϵ – относительное удлинение; σ – напряжение

На участке OA идет развитие упругой деформации в соответствии с законом Гука. В точке A' достигается определенное значение напряжения σ_b – напряжение вынужденной высокоэластической деформации. В образце появляется шейка, размеры которой увеличиваются на всем участке $A'B$, пока весь образец не перейдет в шейку. Затем снова происходит деформация в соответствии с законом Гука, которая завершается разрушением образца (σ_{pr} – предел прочности образца).

Вынужденная высокоэластичность проявляется в стеклообразных полимерах только при температурах, близких к температуре стеклования $T_{ст}$. Существует еще и температура хрупкости $T_{хр}$ полимера, ниже которой стеклообразный полимер становится хрупким. Вынужденная высокоэластичность проявляется в интервале от $T_{хр}$ до $T_{ст}$. Величина этого интервала зависит от природы полимера и может быть более 100°C (например, у ПВХ $T_{хр} = -40^\circ\text{C}$, $T_{ст} = 80^\circ\text{C}$).

Особенности высокоэластического состояния полимеров. Высокоэластическое состояние – это одно из физических состояний полимера, при котором доминирующим видом деформации являются большие по величине обратимые деформации. Наиболее отчетливо это состояние проявляется в случае сшитых каучуков (резины). В случае же линейных аморфных полимеров при повышении температуры или длительном механическом воздействии на высокоэластические деформации накладываются необратимые деформации вязкого течения.

В зависимости от химического строения все известные виды эластомеров имеют различное межмолекулярное взаимодействие, а их молекулы обладают различной гибкостью. Гибкость цепи любого реального полимера оказывается недостаточной для того, чтобы молекулярная цепь мгновенно реагировала (растягивалась или сокращалась) на приложенную нагрузку. Вследствие недостаточной гибкости полимерных цепей при приложении к ним силы происходит отставание деформации от напряжения. Причем это отставание будет зависеть от скорости приложения и времени действия силы.

Протекающие во времени процессы перехода из неравновесного состояния в равновесное в результате теплового движения называются релаксационными. Время, в течение которого устанавливается статистическое равновесие, называется временем релаксации. Оно будет определяться в первую очередь структурой полимера, скоростью прилагаемой нагрузки и температурой окружающей среды. Чем больше гибкость полимерных цепей, тем быстрее проходят релаксационные процессы, меньшая часть механической энергии переходит в тепловую, и тем выше динамическая выносливость полимерного материала.

При условии нахождения полимера в высокоэластическом состоянии обнаруживается ряд явлений. Среди них:

- 1) упругое последействие;
- 2) релаксация напряжений;
- 3) механический (упругий) гистерезис.

Упругое последействие (ползучесть, крип) заключается в том, что если к полимерному образцу приложить постоянную нагрузку, то с течением времени деформация образца постоянно возрастает и этот процесс может длиться годами (рис. 4.7).

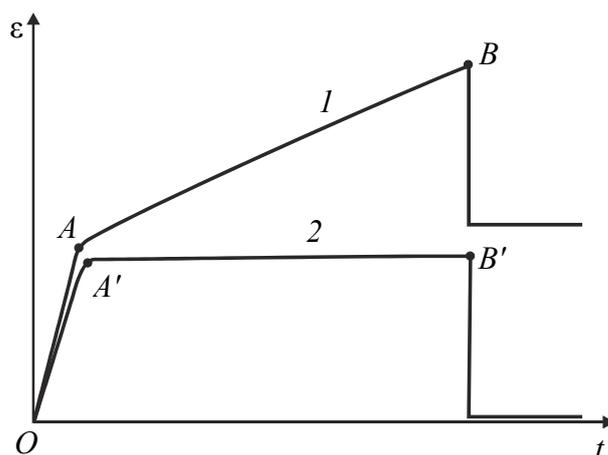


Рис. 4.7. Кривая ползучести полимера:
 t – время; ε – деформация;
 1 – кривая для линейного полимера;
 2 – кривая для сшитого полимера

Кривая 1 характеризует поведение линейного полимера. В момент нагружения в полимере сначала развивается упругая деформация, но она очень мала (доли процента). В дальнейшем ее величиной можно пренебречь. Действующая во времени нагрузка заставляет раскручиваться макромолекулы, т. е. происходит развитие высокоэластической деформации. Этой деформации будет противодействовать тепловое движение в полимере, которое будет стремиться свернуть макромолекулы. В результате данного противоборства в полимере осуществляется перемещение, т. е. развивается пластическая деформация, на что указывает линейный характер зависимости на участке AB . То, что действительно развивается пластическая деформация, можно доказать, сняв нагрузку в точке B . Деформация снижается до определенной величины (исчезает высокоэластическая деформация), но остается пластическая деформация, поскольку высокоэластическая деформация является обратимой, а пластическая – необратимой.

Кривая 2 характеризует поведение сетчатого (или сшитого, например, резины) полимера. В этом случае течение невозможно, и развивается только высокоэластическая деформация.

Релаксация напряжения. Если мы необходимым значением напряжения зададим определенную деформацию, то с течением времени напряжение, необходимое для поддержания заданного удлинения, будет уменьшаться. При нагружении образца макромолекулы начинают перемещаться относительно друг друга,

развивается пластическая деформация и постепенно образец переходит в ненапряженное состояние (кривая 1, рис. 4.8). Кривой 2 описывается поведение сшитого полимера, в котором не могут развиваться процессы течения, так как между макромолекулами существуют поперечные связи. Поэтому падение напряжения наблюдается только до некоторого предела, а затем оно остается постоянным во времени (рис. 4.8).

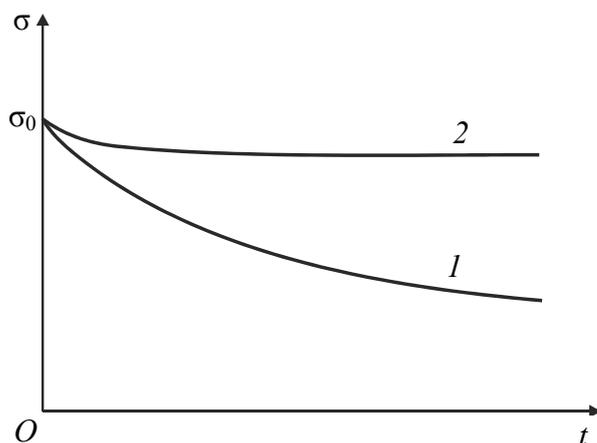


Рис. 4.8. Кривая релаксации напряжений в полимерном образце: t – время; σ – напряжение

В резинах различают релаксационные процессы двоякого рода: физические и химические.

Физическая релаксация обусловлена тем, что развитие высокоэластических деформаций связано с изменениями конфигурации молекулярных цепей и, следовательно, с преодолением сил ван-дер-Ваальсового взаимодействия, что приводит к отставанию деформации от нагрузки. Эта релаксация наблюдается при обычной температуре. Величина релаксации зависит от препятствий движению молекул, создаваемых внутренним трением.

Химическая релаксация обусловлена распадом и перегруппировкой химических связей, что приводит к необратимым изменениям молекулярной структуры, и проявляется она при достаточно высокой температуре и длительном времени воздействия силы.

Механический (упругий) гистерезис. Если мы подвергнем деформации жесткий материал (кривая 1, рис. 4.9), а затем разгрузим его, то значение деформации ϵ_0 , которое мы получим при напряжении σ_0 , будет одним и тем же как при нагружении, так и при снятии нагрузки. В случае аморфных полимерных материалов,

находящихся в высокоэластическом состоянии, при деформировании мы получим для одного и того же напряжения σ_0 две величины деформации (кривая 2). И всегда величина деформации при разгрузке ϵ_0'' будет выше, чем при нагружении ϵ_0' . В конечном образце остаточная деформация будет равна ϵ' . Площадь петли гистерезиса зависит от частоты нагрузки и от температуры. Чем меньше температура и чем больше частота нагружения, тем меньше площадь петли (меньше остаточная деформация). В крайнем случае (предельном) петля гистерезиса может вообще отсутствовать, т. е. она вырождается в прямую (рис. 4.9).

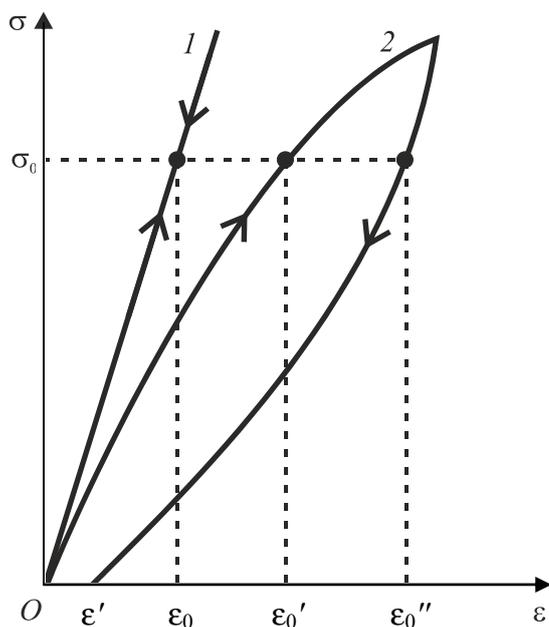


Рис. 4.9. Кривая механического гистерезиса:
 t — время; ϵ — деформация; ϵ' — остаточная деформация

Явление механического гистерезиса применяется на практике. Когда используют полимерные вещества, то оценивают площадь петли механического гистерезиса, которая будет отвечать механическим потерям в образце. Если необходимо погасить вибрацию, то в качестве прокладки используется материал, для которого в данных условиях площадь петли будет наибольшей. Если же необходимо осуществить передачу механической энергии, используя так называемую клиноременную передачу, то в этих условиях эксплуатации следует обеспечить наименьшую площадь петли гистерезиса (в данном случае механические потери будут минимальными).

Особенности свойств кристаллических полимеров. Характерная деформационная кривая кристаллического полимера представлена на рис. 4.10. На участке OA развивается упругая деформация. В точке A достигается значение напряжения, при котором образец разрушается. Но часто в точке A начинает протекать перестройка кристаллической структуры полимера, в этом случае кривая растяжения кристаллических полимеров состоит из трех прямолинейных участков.

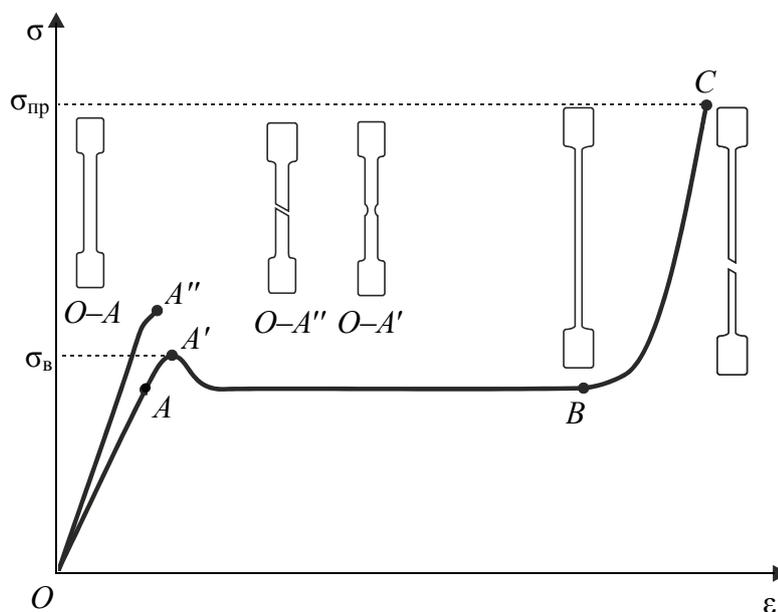


Рис. 4.10. Деформационная кривая, характерная для кристаллического полимера:
 ε – относительное удлинение; σ – напряжение

На первой стадии деформации отрезок OA представляет собой небольшое удлинение, величина которого пропорциональна действующей силе. Затем в точке A на образце внезапно возникает четко оформленная шейка, после чего удлинение увеличивается при постоянном значении напряжения (отрезок AB). На этом участке шейка развивается, т. е. удлиняется за счет более толстой части образца. Деформация на этом отрезке возрастает, она очень большая по величине и становится обратимой при нагревании образца до определенной температуры. Когда весь образец превратится в шейку, процесс деформации переходит в третью стадию и заканчивается разрушением образца в точке C . Деформация на участках OA и BC является обратимой и исчезает после снятия действующей силы, а деформация на участке AB остается, но эта деформация не является истинно необратимой.



4.3. Внутри- и межмолекулярные взаимодействия в полимерах

В полимерах между атомами и молекулами могут быть два вида взаимодействий: химические и физические.

Физические взаимодействия возникают между атомами, химически не связанными друг с другом. Они могут быть внутримолекулярными и межмолекулярными. Физические взаимодействия между атомами звеньев одной и той же цепи называют *внутримолекулярными*. Они могут быть двух видов: взаимодействия ближнего и дальнего порядка. Взаимодействия *ближнего* порядка осуществляются между атомами или группами атомов, расстояния между которыми малы. Например, взаимодействия между атомами соседних звеньев. Взаимодействия *дальнего* порядка осуществляются между атомами и группами атомов звеньев, расположенных в цепи на больших расстояниях друг от друга, и проявляются, если длинная цепь сильно свернута.

Взаимодействия между молекулами, химически не реагирующими друг с другом, называют *межмолекулярными*. Внутри- и межмолекулярные взаимодействия имеют электрическую природу, но, в отличие от химических (валентных) связей, не обладают свойством насыщаемости и не связаны с переходом или смещением электронов. Они проявляются на близких расстояниях и осуществляются за счет сил Ван-дер-Ваальса и водородных связей.

Ван-дер-ваальсовы силы бывают трех видов: ориентационные, индукционные и дисперсионные.

Ориентационным называется взаимодействие между незаряженными молекулами дипольного строения. Ориентационный эффект будет тем больше, чем больше дипольный момент молекул. С повышением температуры и увеличением расстояния между молекулами ориентация резко уменьшается.

Индукционным называется взаимодействие между полярной молекулой и неполярной, но поляризуемой в поле диполя. Под действием дипольного момента полярной молекулы в неполярной молекуле возникает индуцированный (наведенный) диполь. Индукционное взаимодействие подобно ориентационному взаимодействию имеет электростатическую природу, проявляется только

при очень маленьких расстояниях и не зависит от температуры, а зависит от способности неполярной молекулы к поляризации.

Дисперсионное взаимодействие проявляется между любыми молекулами (полярными и неполярными). Каждый атом состоит из положительно заряженного ядра, вокруг которого вращаются отрицательные электроны. В результате отрицательный электрон одного атома сближается с положительным ядром второго, в то время как его электрон находится на диаметрально противоположной стороне ядра и между ними возникает мгновенный диполь.

Электроны в атомах вращаются с очень большой скоростью, непрерывно меняя свое положение. Поэтому дисперсионные взаимодействия возникают в очень больших количествах и когда атомы находятся на очень малых расстояниях друг от друга. Энергия дисперсионных сил зависит от общего числа электронов и величины положительного заряда ядра, с которым он связан.

Суммарная энергия сил Ван-дер-Ваальса составляет 4–8 кДж/моль.

Водородная связь возникает между атомом водорода, связанным ковалентной связью с другим электроотрицательным атомом, имеющим хотя бы одну необобществленную пару электронов (фтор, кислород, хлор, азот, сера), и обозначается тремя точками. В полимерах водородные связи возникают в тех случаях, если в их макромолекулах имеются полярные группы (–ОН, –СООН, –NH₂, –NH–CO–, –CN и др.).

Полимерные молекулы отличаются большой длиной, и между ними возникает огромное количество водородных связей.

Энергия водородной связи равна 20–35 кДж/моль, она в 10 раз ниже энергии химических связей. Однако суммарная энергия большого количества водородных связей между макромолекулами существенно изменяет свойства полимера.

Полимеры, не содержащие в элементарном звене полярных групп, характеризуются межмолекулярными взаимодействиями. Этим обусловлена гибкость их макромолекул, повышенная морозостойкость, эластичность и другие свойства.

Водородная связь может возникнуть только при достаточном сближении электроотрицательного атома и атома водорода. Равновесные расстояния колеблются от 0,3 до 0,5 нм. С увеличением расстояния силы межмолекулярного взаимодействия ослабевают. Поэтому при повышении температуры возрастает тепловое движение,

что приводит к уменьшению количеств энергии водородных связей и изменению свойств полимера. В отличие от химических связей между макромолекулами (в полимерах трехмерной структуры) водородные мостики не лишают полимеры способности плавиться при нагревании, хотя и могут приводить к повышению температур размягчения.



4.4. Растворы полимеров

Истинным раствором называется система, в которой одно вещество (растворенное) находится в виде отдельных изолированных молекул, окруженных молекулами второго вещества – растворителя, т. е. вещество диспергировано (раздроблено) до молекул.

Полимеры в среде нерастворителя могут давать так называемые дисперсии, когда вещество в виде мельчайших частиц равномерно распределено по объему, и эта система может существовать длительное время. Обычно таким нерастворителем является вода.

Особенности растворения полимеров. Растворение полимеров имеет свою специфику в сравнении с растворением низкомолекулярных веществ. Эта специфика обусловлена большой длиной макромолекул и сильным межмолекулярным взаимодействием. Особенность растворения полимеров состоит в том, что растворению предшествует стадия *набухания*. Это увеличение массы и объема полимера при контакте с растворителем, что обусловлено процессами односторонней диффузии (просачивания) молекул растворителя в полимер. Полимер начинает постепенно набухать (рис. 4.11). Скорость проникновения растворителя от поверхности вглубь полимера зависит от степени термодинамического сродства растворителя и полимера, а также от температуры.

Различают ограниченное и неограниченное набухание. Неограниченное набухание – это первый этап растворения. Такое набухание характерно для линейных и разветвленных полимеров, оно переходит в растворение. Ограниченное набухание в растворение не переходит. Ограниченно набухают сшитые (сетчатые) или пространственные полимеры.

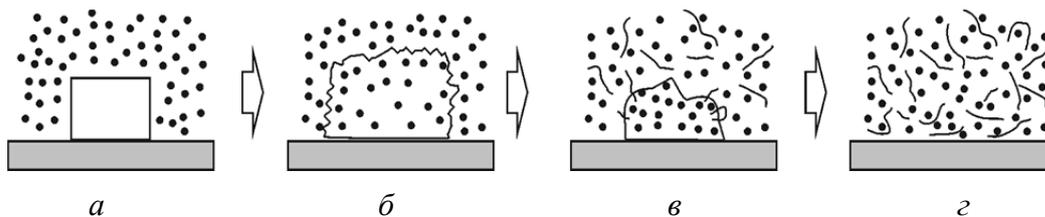


Рис. 4.11. Схема процесса набухания и растворения полимера:
a – исходный момент процесса; *б* – набухший под действием растворителя полимер; *в* – растворение поверхностных слоев полимера;
г – образование раствора полимера

Кинетические кривые набухания для полимеров приведены на рис. 4.12.

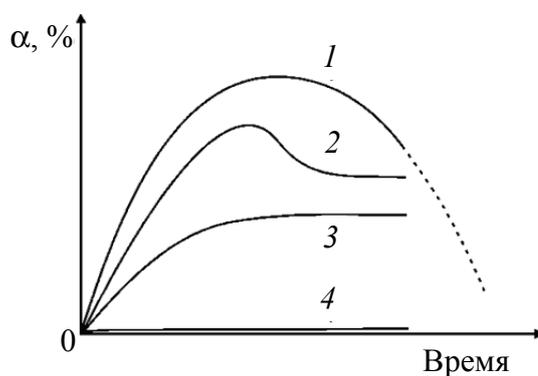


Рис. 4.12. Кинетические кривые набухания полимеров:
1 – неограниченное набухание (линейный полимер);
2 – в образце имеется доля растворимого полимера;
3 – ограниченное набухание (сшитый полимер);
4 – набухание и растворение не происходит

Количественно процесс набухания характеризуется степенью набухания α , которая, в свою очередь, определяется увеличением массы или объема полимера в результате набухания его в определенных условиях (форма и размер образца, продолжительность набухания, температура и другие параметры):

$$\alpha_m = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100\%;$$

$$\alpha_V = \frac{V - V_0}{V_0} \cdot 100\%,$$

где m и m_0 – масса образца после и до набухания; V и V_0 – объем образца после и до набухания.

Для растворов полимеров характерны все свойства, присущие истинным растворам: самопроизвольное образование, гомогенность (однородность), однофазность, постоянство концентрации во времени. Кроме того, выделяют специфические свойства растворов полимеров:

– очень высокая вязкость, даже в случае очень маленьких концентраций полимера (несколько процентов) вязкость раствора во много раз выше вязкости чистого растворителя;

– вязкость раствора полимера зависит от формы (конформации) макромолекул, находящихся в растворе. В «хороших» растворителях макромолекулы имеют конформацию приближенную к плотному клубку, поэтому вязкость раствора минимальна (так как при движении макромолекулы почти не цепляются друг за друга). В «плохих» растворителях макромолекулы имеют конформацию рыхлого клубка, что приводит к увеличению вязкости раствора, поскольку макромолекулы зацепляются друг за друга при передвижении;

– если концентрация раствора полимера очень высока (>30%), то макромолекулы очень сильно взаимодействуют друг с другом, и внешне такой раствор выглядит как твердое тело. Функцию растворителя может выполнять пластификатор, в этом случае получается высококонцентрированный пластифицированный раствор полимера.

Факторы, влияющие на растворимость полимеров.

1. Природа полимера и растворителя. Полимер растворяется только в том случае, когда взаимодействие между молекулами растворителя и полимера сильнее, чем внутреннее взаимодействие между молекулами чистого растворителя и молекулами чистого полимера в отдельности. Неполярные полимеры (например, бутадиеновый каучук, полиэтилен) хорошо растворяются в *n*-алканах (линейные углеводороды C_nH_{2n+2}). Полимеры ароматической природы (полистирол) хорошо растворяются в ароматических углеводородах (бензол, толуол).

2. Молекулярная масса полимера. Чем длиннее макромолекула, тем больше сила межмолекулярного взаимодействия (молекулы сильнее цепляются друг за друга). Поэтому полимер труднее растворяется.

3. Гибкости цепи. Наибольшей растворимостью обладают гибкоцепные полимеры, поскольку макромолекула полимера переходит в раствор не целиком и сразу, а по частям – сегментами. Так как у гибкоцепных полимеров величина сегмента меньше, чем у жесткоцепных, то они легче и быстрее переходят в раствор.

4. Фазовое состояние полимера. Кристаллические полимеры растворяются труднее, чем аморфные, так как у них больше межмолекулярные взаимодействия.

5. Наличие поперечных связей. Если поперечные связи между макромолекулами присутствуют, но их не очень много, то полимер не растворяется, а только ограниченно набухает. В сильносшитых полимерах набухание и, тем более, растворение вообще не происходит.



4.5. Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение полимера

Молекулярная масса (ММ) и молекулярно-массовое распределение (ММР) являются важнейшими характеристиками полимеров, обуславливающими их уникальные свойства. Молекулярная масса макромолекул определяется выражением

$$M = M_0 \cdot n,$$

где M_0 – молекулярная масса повторяющегося звена; n – степень полимеризации.

Большинство синтетических полимеров являются полидисперсными, т. е. состоят из макромолекул разной длины и с различной молекулярной массой. Полидисперсность – это неоднородность макромолекул полимера по молекулярной массе. С увеличением ММ различие в свойствах макромолекул сглаживаются и вообще исчезают. Разделить смесь таких молекул на индивидуальные вещества с фиксированной ММ невозможно. ВМС можно разделить только на фракции, которые будут содержать макромолекулы с близкими значениями ММ. Неоднородность получаемых макромолекул по длине характеризуется ММР.

Существует несколько вариантов выражения средней молекулярной массы, наиболее известными и ходовыми из которых являются среднечисловая (\overline{M}_n) и среднемассовая (\overline{M}_w) молекулярные массы.

Среднечисловую молекулярную массу определяют по данным измерений, в результате которых вклад группы макромолекул, имеющих определенную молекулярную массу, в измеряемый показатель пропорционален числу молекул в этой группе.

Среднемассовая молекулярная масса является результатом измерений, при которых вклад каждой группы молекул, имеющих определенную молекулярную массу, пропорционален массе молекул этой группы.

Для однородных по молекулярной массе образцов полимеров среднечисловая молекулярная масса равна среднемассовой.

Наряду со значениями молекулярных масс необходимо иметь представление о характере *молекулярно-массового распределения* (рис. 4.13).

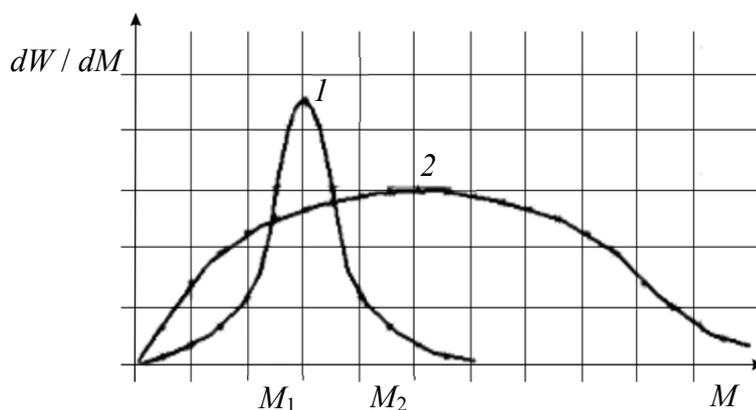


Рис. 4.13. Дифференциальные кривые молекулярно-массового распределения полимеров: 1 – узкое; 2 – широкое. M – молекулярная масса; dW/dM – доля фракции полимера с молекулярной массой M

Кривая 1 характеризует так называемое узкое молекулярно-массовое распределение, т. е. полимер относительно однороден по молекулярной массе и основная масса полимера представлена одной фракцией с молекулярной массой M , а доли фракций с меньшими или большими значениями молекулярных масс значительно меньше. В указанном материале присутствуют в основном макромолекулы с молекулярной массой в диапазоне от M_1 до M_2 .

Кривая 2 на характеризует так называемое широкое молекулярно-массовое распределение, т. е. массовые доли большинства фракций примерно равны по величине, а преобладающая фракция незначительно выделяется по своему содержанию в сравнении с другими фракциями – такой полимер является неоднородным по молекулярной массе.

Большое значение имеет влияние ММ и ММР на переработку полимеров, т. е. на их свойства в расплаве. Низкомолекулярные

фракции полимеров облегчают их течение, перерабатываемость, а высокомолекулярные – способствуют повышению прочности полимеров. Кроме того, известно, что полимеры с узким ММР менее технологичны в производстве, но обладают лучшими эксплуатационными свойствами.

Лабораторная работа № 11

ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРА

Цель работы: определить молекулярную массу полимера вискозиметрическим методом.

Исходные вещества:

- полимер – 1 г;
- толуол; пропанол или метанол.

Оборудование: термостат, вискозиметр, секундомер, груша резиновая, колба плоскодонная на 200 мл, магнитная мешалка, бюксы (8 шт.).

Подготовка раствора полимера

Порядок выполнения работы

Для подготовки раствора 1 г полимера, взвешенного на технических весах, растворяют в 100 мл растворителя (*толуол*).

Если в качестве полимера используется каучук, то для более быстрого растворения его нужно разрезать ножницами на мелкие кусочки. Для растворения используется магнитная мешалка. После растворения полимера раствор фильтруется через воронку Шотта. Если полимером служит каучук, то растворенный каучук фильтруют сначала через стеклянную вату, затем переосаждают, добавляя 100 мл метанола или пропанола к раствору каучука. Каучук при этом выпадает в виде белой студенистой массы, которую растворяют в новой порции растворителя (100 мл).

Определение концентрации подготовленного раствора полимера

Три пустых бюкса объемом по 20 мл взвешивают на аналитических весах. Наливают в каждый бюкс по 10 мл подготовленного раствора полимера и снова взвешивают на аналитических весах.

Затем растворитель выпаривают в сушильном шкафу при температуре 70°C (до постоянной массы) и после выпаривания бюксы снова взвешивают.

Результаты взвешивания заносятся в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Определение исходной концентрации раствора полимера

№ бюкса	Вес пустого бюкса, г	Вес бюкса с раствором (10 мл)	Вес бюкса с осадком, г	Вес осадка, г
	a_i	x_i	y_i	$z_i = y_i - a_i$

Концентрация исходного раствора (г/10 мл растворителя) будет рассчитываться по формуле

$$C_{\text{исх}} = \frac{z_1 + z_2 + z_3}{3}.$$

Примечание: если одно из значений z_1, z_2, z_3 сильно отличается от двух других, то из расчета концентрации оно исключается.

Определение характеристической вязкости

Для определения характеристической вязкости берут пять бюксов объемом по 20–30 мл и взвешивают на аналитических весах. Наливают раствор полимера:

- в первый – 3 мл;
- во второй – 6 мл;
- в третий – 9 мл;
- в четвертый – 12 мл;
- в пятый бюкс – 15 мл.

После вновь взвешивают на аналитических весах. Затем доливают до 20 мл чистого растворителя, т. е.

- в первый бюкс – 17 мл;
- во второй – 14 мл;
- в третий – 11 мл;
- в четвертый – 8 мл;
- в пятый – 5 мл.

И вновь производят взвешивание бюксов. Полученные результаты заносят в табл. 4.2.

Таблица 4.2

Подготовка растворов для определения характеристической вязкости

№ бюкса	Вес пустого бюкса, г	Вес бюкса с раствором (3, 6, 9, 12, 15 мл)	Вес бюкса с добавленным растворителем, г	Вес 3, 6, 9, 12 и 15 мл раствора полимера	Вес 20 мл разбавленного раствора
	a_i	b_i	c_i	$d_i = b_i - a_i$	$e_i = c_i - a_i$

Для каждого подготовленного таким образом разбавленного раствора определяют время истечения. Полученные результаты заносят в табл. 4.3.

Таблица 4.3

Результаты определения характеристической вязкости

№ бюкса	Коэффициент разбавления	Концентрация раствора	Время истечения	Относительная вязкость	Удельная вязкость	Приведенная вязкость
	$k_i = d_i / e_i$	$C = k_i \cdot C_0$	t_i	$\eta_{отн} = t_i / t_0$	$\eta_{уд} = \eta_{отн} - 1$	$\eta_{прив} = \eta_{уд} / C$

Определение времени истечения раствора при помощи вискозиметра ВПЖ-2

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

Вискозиметр ВПЖ-2 (рис. 4.14) представляет собой V-образную трубку, в колено 1 которой впаян капилляр. При измерении вязкости жидкость из расширения течет по капилляру в нижний резервуар.

На отводную трубку 3 надевают резиновую трубку. Далее, зажав пальцем колено 2 и перевернув вискозиметр, опускают колено 1 в сосуд с нефтепродуктом и засасывают его (с помощью резиновой груши, водоструйного насоса или иным способом) до метки M_2 , следя за тем, чтобы в жидкости не образовались пузырьки воздуха. В момент, когда уровень жидкости достигает метки M_2 , вискозиметр вынимают из сосуда и быстро переворачивают в нормальное положение. Снимают с внешней стороны конца колена 1 избыток жидкости и надевают на него резиновую трубку. Вискозиметр

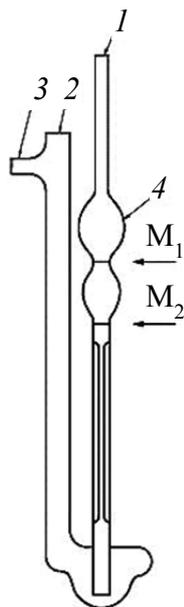


Рис. 4.14. Вискозиметр ВПЖ-2:
 1, 2 – колена;
 3 – отводная трубка;
 4 – расширение

устанавливают в термостат так, чтобы расширение 4 было ниже уровня жидкости. После выдержки в термостате не менее 15 мин засасывают жидкость в колено 1 примерно до 1/3 высоты расширения 4. Соединяют колено 1 с атмосферой и определяют время перемещения мениска жидкости от метки M_1 до M_2 (это время и будет являться временем истечения раствора полимера).

Исходя из полученных значений строят график зависимости в координатах $\eta_{уд} / C - C$ (согласно рис. 4.15) и экстраполяцией к нулевой концентрации определяют значение характеристической вязкости $[\eta]$.

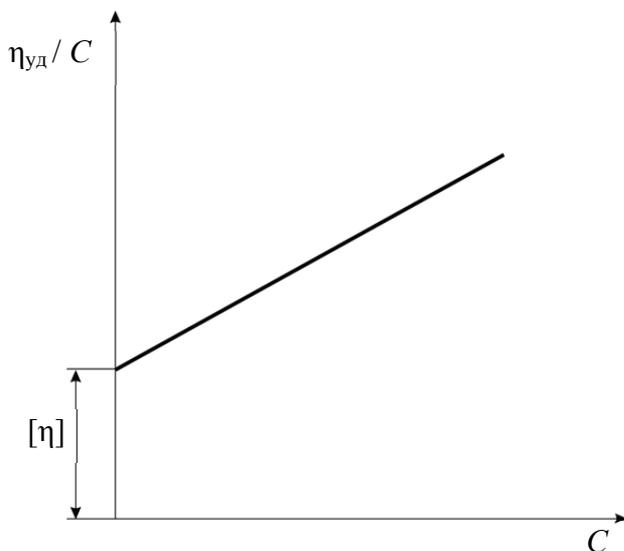


Рис. 4.15. Зависимость $\eta_{уд} / C$ от концентрации C для раствора полимера

Полученное значение характеристической вязкости $[\eta]$ позволяет определить молекулярную массу полимера по формуле

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

Значения K и M^α для некоторых полимеров приведены в табл. 4.4.

Таблица 4.4

Значения констант K и α для некоторых полимеров

Полимер	Растворитель	$K \cdot 10^{-3}$	α
Полиизобутилен	Бензол	61,0	0,560
	Толуол	20,0	0,670
Полиизопрен	Толуол	20,0	0,726
Полибутадиен	Бензол	33,7	0,715
	Толуол	30,5	0,725
Бутадиен-стирольный каучук	Циклогексан	31,6	0,700
	Толуол	37,9	0,710

Задание

Рассчитать молекулярную массу полимера вискозиметрическим методом.

Вопросы для допуска к лабораторной работе

1. В чем сходство и различие растворов низко- и высокомолекулярных соединений?
2. Что такое характеристическая вязкость? Методы определения.
3. На чем основано определение молекулярной массы методом вискозиметрии?
4. Какое название носит это эмпирическое уравнение $[\eta] = K \cdot M^\alpha$?

Лабораторная работа № 12

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КАПЛЕПАДЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Цель работы: изучить методику определения температуры каплепадения полиэфирных и фенолформальдегидных смол.

Исходные вещества:

- полиэфирная смола, полученная из адипиновой кислоты и этиленгликоля; фенолоформальдегидная новолачная смола – 1–2 г;
- глицерин.

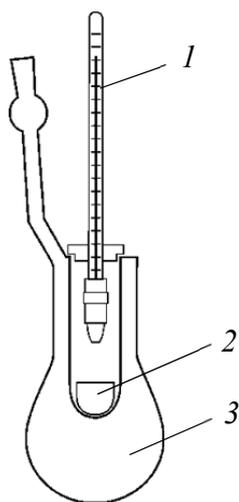


Рис. 4.16. Прибор Уббелоде:
1 – термометр с гильзой
и чашечкой; 2 – тигель;
3 – термостат

Оборудование: прибор Уббелоде (рис. 4.16); чашка для разогрева смолы; стеклянная пластинка; электрическая плитка.

Температурой каплепадения называют температуру, при которой капля олигомера или полимера отделяется от равномерно нагретой массы испытуемого вещества под действием собственной массы. Температуру каплепадения определяют в приборе Уббелоде (рис. 4.16).

Прибор состоит из термометра 1, ртутный шарик которого опущен в стеклянную чашечку с отверстием. Чашечка прикреплена к термометру с помощью металлической гильзы. Термометр с чашечкой укрепляется в пробирке так, чтобы между дном пробирки и чашечкой оставалось некоторое пространство. Пробирку, в свою очередь, укрепляют в колбе с глицерином для равномерного нагрева.

Порядок выполнения работы

1. Перед определением стеклянную чашечку вынуть из гильзы, поставить на смазанное глицерином стекло и влить в нее расплавленную массу.

2. После застывания расплава чашечку поместить в гильзу. Когда прибор собран, начать нагревание со скоростью 1°C в минуту. Температура, при которой капля расплавленного полимера проходит через отверстие в дне чашечки и падает на дно пробирки, считается температурой каплепадения.

Метод пригоден для испытания полимеров только сравнительно низкой молекулярной массы (до 10 000).

Задание

1. Определить температуру каплепадения для предложенных полимеров, синтезированных в лаборатории.

2. Сделать вывод о молекулярной массе анализируемого полимера.

Вопросы для допуска к лабораторной работе

1. Что такое температура каплепадения? Для каких полимеров ее определяют?
2. Перечислите основные стадии проведения эксперимента по определению температуры каплепадения.

Лабораторная работа № 13

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДЕФОРМАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ

Цель работы: получить кривые напряжение – деформация и определить деформационно-прочностные характеристики аморфных и кристаллических полимеров.

Исходные вещества: полиэтилен (полистирол, полиэтилен-терефталат, полиизобутилен, полиизопрен и т. д.) (квадратные пластины со стороной 100 мм и толщиной $1 \pm 0,1$ мм или $2 \pm 0,1$ мм).

Образцы изготавливаются в соответствии с ГОСТ 11262–2017.

Оборудование: разрывная машина типа 200 IP-0.5; вырубной нож; механический пресс; шаблон с ценой деления 20 мм; толщиномер.

Порядок выполнения работы

Перед проведением испытаний образцы кондиционируют. При помощи механического прессы штанцевым ножом вырубают из каждого полимера пять образцов в виде лопаток в соответствии с ГОСТ 11262. Образцы нумеруют и измеряют толщину и ширину рабочей части лопаток с помощью толщиномера с точностью 0,1 мм. Затем рассчитывают площадь поперечного сечения S . На рабочей части лопаток при помощи шаблона и карандаша наносят две риски на расстоянии 20 мм (l_0). Образцы закрепляют в зажимах разрывной машины и испытывают, согласно инструкции к разрывной машине, при соблюдении требований ГОСТ 11262. Испытания проводят при скорости перемещения подвижного зажима машины 50 мм/мин. При этом на графике производится запись изменения деформации образца в зависимости от нагрузки. Фиксируют значения нагрузок при вынужденно-эластической деформации P_T и

при разрыве образца P_p , а также расстояние между рисками на рабочей части лопатки при разрыве образца l_p . Результаты испытаний вносят в табл. 4.5.

Таблица 4.5

Форма записи результатов

Образец	S , мм ²	l , см	P_m , кг	P_p , кг	σ_m , МПа	σ_p , МПа	ε_p , %	E , МПа

На основании полученных данных для всех образцов рассчитывают:

– разрушающее напряжение при растяжении:

$$\sigma_p = \frac{P_p}{S};$$

– предел текучести при растяжении:

$$\sigma_m = \frac{P_m}{S};$$

– относительное удлинение при разрыве:

$$\varepsilon_p = \frac{(l_p - l_0)}{l_0} \cdot 100.$$

Записанную на диаграммной ленте кривую представляют в координатах $\sigma - \varepsilon$.

Используя полученную диаграмму, рассчитывают начальный модуль упругости в соответствии с ГОСТ 9550–81:

$$E = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \cdot 100,$$

где σ_1 и σ_2 – нагрузки, соответствующие 3 и 10% от σ_p ; ε_1 , ε_2 – относительные деформации при нагрузках σ_1 и σ_2 .

Задание

Сопоставить найденные и справочные деформационно-прочностные характеристики исследованных полимеров.

Вопросы для допуска к лабораторной работе

1. Какие вы знаете виды деформации полимеров?
2. Какие показатели характеризуют деформационные свойства полимеров?
3. Факторы, влияющие на деформационные свойства полимеров.
4. Какие процессы протекают в полимере при растяжении?

Лабораторная работа № 14

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ НАПРЯЖЕНИЯ

Цель работы: изучить методику определения физической релаксации напряжения эластомеров.

Исходные вещества: пластины резины толщиной 1–2 мм.

Оборудование: разрывная машина; вырубной нож; толщиномер; секундомер.

Определение релаксации напряжения характеризует достижение равновесия при деформации, проявляющегося в отставании деформации от нагрузки. Величина релаксации зависит от препятствий движению молекул, создаваемых внутренним трением.

Порядок выполнения работы

1. Для определения релаксации напряжения использовать образцы в виде полосок $100 \times 10 \times 2$ мм, вырубленных из пластины вулканизированной резины. Измерить толщину образца микрометром в трех точках между метками. Для расчета берется средняя величина толщины.

2. Образец растянуть до 200% от начальной длины, после чего мотор выключить. Зафиксировать нагрузку по шкале динамометра.

3. Затем через определенные промежутки времени (15, 30 с; 1, 5, 10, 15, 20 и 30 мин) от начала опыта замерить показатели динамометра.

4. Измерение падения напряжения произвести по среднему из испытанных трех образцов. Испытания провести при двух скоростях динамометра (100 и 500 мм/мин). Величина падения напря-

жения дает величину релаксации, а скорость падения напряжения характеризует скорость релаксации.

Для расчета напряжения применяется формула

$$\sigma = \frac{P}{a \cdot b},$$

где σ – напряжение, МПа; P – нагрузка (показатель динамометра), Н; a – толщина образца, см; b – ширина образца, см.

Результаты оформляются в виде табл. 4.6 и 4.7.

Таблица 4.6

Форма записи результатов

Номер образца	Толщина образца, см	Ширина образца, см	Нагрузка, Н								
			начальная	15 с	30 с	1 мин	5 мин	10 мин	15 мин	20 мин	30 мин
Скорость 100 (500) мм/мин											

Таблица 4.7

Расчетная форма записи результатов

Номер образца	Напряжение, МПа								
	начальное	15 с	30 с	1 мин	5 мин	10 мин	15 мин	20 мин	30 мин
Скорость 100 (500) мм/мин									

По полученным данным построить график, где по оси абсцисс отложить время наблюдения, а по оси ординат – $\frac{\sigma}{\sigma_0}$, где σ_0 – начальное напряжение, определяемое по формуле $\sigma_0 = \frac{P_0}{a \cdot b}$.

Задание

Сопоставить полученные результаты и сделать вывод о влиянии скорости деформирования на релаксацию напряжения полимеров.

Вопросы для допуска к лабораторной работе

1. Что подразумевают под релаксационными процессами?
2. Физическая релаксация, факторы, влияющие на скорость физической релаксации.

3. Химическая релаксация, факторы, влияющие на скорость химической релаксации.

4. Поясните суть релаксации напряжения.

Лабораторная работа № 15

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ НАБУХАНИЯ СШИТЫХ ПОЛИМЕРОВ

Цель работы: определить изменение степени набухания образцов резин в двух растворителях во времени.

Исходные вещества:

– пластины вулканизированной резины с различной степенью вулканизации толщиной 2 мм;

– толуол и гептан или ксилол и гексан;

– эфир.

Оборудование: аналитические весы; секундомер; бюксы емкостью 50 см³ – 2 шт.; пинцет; ножницы.

Порядок выполнения работы

1. Из резиновой пластины вырезать две прямоугольные полоски массой от 50 до 80 мг.

2. Образцы взвесить на аналитических весах.

3. После взвешивания образец поместить в бюкс, содержащий 5 см³ одного из растворителей, одновременно включая секундомер.

4. Бюкс герметично закрыть, образец выдержать в растворе в течение 10 мин, затем вынуть из бюкса пинцетом, излишки растворителя с поверхности образца удалить фильтровальной бумагой, ополоснуть в эфире и через 30 с после ополаскивания взвесить на весах.

5. После взвешивания набухший образец снова опустить в бюкс с растворителем и включить секундомер. Время выдержки образца установить 10 мин. Измерения прекратить, когда различия в массах набухшего образца для трех последних измерений не превышают 3 мг, что свидетельствует о достижении максимума набухания.

6. Провести аналогичные измерения со вторым образцом резины и другим растворителем.

Для количественной характеристики набухания рассчитать степень набухания Q для каждого фиксированного значения времени τ и построить график зависимости $Q = f(\tau)$:

$$Q = \frac{\rho_k \cdot (m_\tau - m_0)}{\rho_p \cdot m_0},$$

где ρ_k – плотность каучука, г/см³; m_τ – масса набухшего образца, г; m_0 – масса образца до набухания, г; ρ_p – плотность растворителя, г/см³.

Полученные результаты оформить в виде табл. 4.8.

Таблица 4.8

Форма записи результатов

Время набухания, мин	Масса образца, г		Плотность, г/см ³		Q, %
	m_0	m_τ	ρ_k	ρ_p	
10					
20					
30 и т. д.					

Задание

1. Сопоставить степень набухания образцов резины в двух растворителях и объяснить наблюдаемые различия.
2. Оценить степень сшивки различных образцов.

Вопросы для допуска к лабораторной работе

1. Что называется набуханием?
2. Что понимают под степенью набухания?
3. Чем отличается ограниченное набухание от неограниченного?

Лабораторная работа № 16

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ПОПЕРЕЧНОГО СШИВАНИЯ ПО МЕТОДУ РАВНОВЕСНОГО НАБУХАНИЯ

Цель работы: определить плотность поперечного сшивания резин методом равновесного набухания.

Исходные вещества:

- пластины вулканизированной резины на основе каучука общего назначения СКИ-3 (толщиной 2 мм);
- толуол; эфир.

Оборудование: аналитические весы; секундомер; бюксы емкостью 50 см³ – 2 шт.; пинцет; ножницы.

Порядок выполнения работы

Метод равновесного набухания наиболее часто используют при определении плотности поперечного сшивания вулканизатов.

Для исследования применяются прямоугольные образцы вулканизатов размером $20 \times 10 \times 2 \pm 0,2$ мм, вырезанные из резиновой пластины. Образцы взвешиваются на аналитических весах и погружаются в бюкс, заполненный растворителем.

Выбор растворителя осуществляется по результатам оценки его совместимости с полимером при помощи параметра растворимости Гильдебранда δ , (МДж/м³). Поскольку для совместимости полимера и растворителя разница в значениях их параметров растворимости не должна превышать 4 (МДж/м³)^{0,5}, в качестве растворителя для исследуемых резин используется толуол ($\delta_p = 18,2$ (МДж/м³)^{0,5}).

Образцы вынимаются из бюкса, ополаскиваются в эфире и взвешиваются через каждые 10 мин. После достижения равновесного состояния образец помещается в сушильный шкаф на 30 мин при $60 \pm 2^\circ\text{C}$ для удаления растворителя и взвешивается.

Задание

1. Рассчитать объемную долю каучука в набухшем *ненаполненном вулканизате* V_r , м³/моль, из соотношения:

$$V_r = \frac{P_{\text{нач}} \cdot \frac{F}{\rho_k}}{P_{\text{нач}} \cdot \frac{F}{\rho_k} + \frac{P_{\text{наб}} - P_{\text{выс}}}{\rho_p}},$$

где $P_{\text{нач}}$ – начальная масса образца, кг; F – массовая доля каучука в вулканизате, рассчитанная в соответствии с табл. 4.9; $P_{\text{наб}}$ – масса набухшего образца, кг; $P_{\text{выс}}$ – масса образца, высушенного после набухания, кг; ρ_k , ρ_p – плотность каучука и растворителя (толуола) соответственно, кг/м³.

Для *наполненных резин* величина V_r пересчитывается в V_{r0} по уравнению Каннина и Рассела:

$$V_{r0} = V_r \cdot (a \cdot e^{-z} + b),$$

где a и b – константы, характеризующие систему (для исследуемых резин принимаются равными $a = 0,56$; $b = 0,44$); z – массовая доля наполнителя в вулканизате.

Таблица 4.9

Рецепт стандартной резиновой смеси на основе СКИ-3

№ п/п	Наименование каучуков и ингредиентов	Мас. ч. на 100 мас. ч. каучука
1	Каучука СКИ-3	100,0
2	Сера	1,0
3	Альтакс	0,6
4	Дифенилгуанидин	3,0
5	Стеариновая кислота	2,0
6	Белила цинковые	5,0
<i>Итого</i>		111,6

2. Определить среднюю молекулярную массу отрезка цепи M_c , заключенного между двумя поперечными связями, по уравнению Флори – Ренера:

$$\frac{1}{M_c} = \frac{V_{r0} + \chi \cdot V_{r0}^2 + \ln(1 - V_{r0})}{\rho_k \cdot V_0 \cdot \left(V_{r0}^{1/3} - 0,5 \cdot V_{r0} \right)},$$

где V_0 – молярный объем растворителя, $106,4 \text{ м}^3/\text{моль}$; χ – константа Хаггинса, характеризующая взаимодействие полимер – растворитель.

Величина χ для каждого образца вычисляется по формуле

$$\chi = 0,37 + 0,52 \cdot V_r,$$

где V_r – объемная доля каучука в набухшем полимере.

3. Вычислить количество поперечных связей n , содержащихся в 1 см^3 вулканизата, из следующего соотношения:

$$n = \frac{N_A \cdot \rho_k}{M_c},$$

где N_A – число Авогадро, $6,023 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$.

4. Найти плотность узлов пространственной сетки, т. е. количество поперечных связей в единице объема вулканизата по формуле

$$\nu = \frac{\rho}{M_c},$$

где ρ – плотность вулканизата, $\text{кг}/\text{м}^3$.

За результат принимается среднее значение для двух параллельных опытов.

Вопросы для допуска к лабораторной работе

1. Что называется плотностью сшивки?
2. Как плотность поперечного сшивания оказывает влияние на эксплуатационные свойства резин (стойкость к тепловому старению)?
3. Описать методику определения плотности поперечного сшивания методом равновесного набухания.

Лабораторная работа № 17

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МАСЛА В КАУЧУКЕ

Цель работы: ознакомиться с количественным анализом каучуков.

Исходные вещества:

- бутадиен-стирольный каучук – 1 г;
- спирто-толуольная смесь – 7 : 3 по объему.

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

Порядок выполнения работы

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

Задание

Рассчитать содержание масла в каучуке X , мас. %, по формуле

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

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

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

Вопросы для допуска к лабораторной работе

1. Что такое экстрагирование?
2. С какой целью в каучук на стадии его изготовления добавляют пластификаторы (масла)?
3. Представьте формулу расчета содержания масла в каучуке.

Лабораторная работа № 18

АНАЛИЗ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

Цель работы: ознакомиться с количественным анализом резин.

Определение масляного числа

Исходные вещества:

- дибутилфталат;
- техуглерод.

Оборудование: фарфоровая чашка; микробюретка вместимостью 1–2 мл; лопатка стеклянная или алюминиевая.

Порядок выполнения работы

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

Дибутилфталат прекращают добавлять в момент сбора всего техуглерода на лопатке. Полученная лепешка не должна ломаться или разделяться при легком надавливании. Для параллельного испытания приливают сразу 80–90% дибутилфталата, пошедшего для первого испытания, а затем – по каплям.

Задание

Определить масляное число X , мл/100 г, по формуле

$$X = 200 \cdot V,$$

где V – объем абсорбированного дибутилфталата, мл;

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

Определение содержания влаги

Исходные вещества: техуглерод.

Оборудование: бюксы по ГОСТ 7148–70; эксикатор по ГОСТ 6371–73; сушильный шкаф.

Порядок выполнения работы

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

Задание

Определить содержание влаги A , %, по формуле

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

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

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

Вопросы для допуска к лабораторной работе

1. Что называется масляным числом?
2. Какие вы знаете показатели, характеризующие технический углерод?
3. Опишите методику определения масляного числа.

Контрольные вопросы

1. Деформационные свойства полимеров. Составляющие общей деформации полимеров.
2. Назовите особенности деформации стеклообразных и кристаллических полимеров.
3. Высокоэластичность полимеров. Связь высокоэластической деформации со строением полимеров.
4. Охарактеризуйте релаксационные процессы в полимерах и назовите их причины.
5. Какие факторы определяют скорость перестройки структуры полимеров при деформации?
6. Влияние температуры на релаксационные процессы.
7. В чем заключаются особенности растворения полимеров? Каков механизм растворения полимеров?
8. Охарактеризуйте явления ограниченного и неограниченного набухания. Для каких полимеров характерны данные явления?
9. Какие факторы определяют растворимость полимеров?
10. Перечислите параметры, характеризующие пространственную сетку резин.
11. Дайте определение понятиям: концентрация поперечных связей, степень сшивания, активная доля сетки.
12. Перечислите основные методы определения типа поперечных связей.
13. Опишите характер распределения поперечных связей. Укажите особенности структуры наполненных резин.
14. Какие типы каучуков вам известны? Дайте характеристику натурального каучука.
15. Какие ингредиенты входят в состав резиновой смеси? Каково назначение каждого ингредиента?
16. Способы получения технического углерода.
17. Дайте определение понятиям: агрегат технического углерода, частица технического углерода, агломерат технического углерода. Схематично представьте рисунок.



ЛИТЕРАТУРА

1. Прокопчук, Н. Р. Химия и физика полимеров. учеб.-метод. пособие по одноименному курсу для студентов специальности 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий» / Н. Р. Прокопчук, О. М. Касперович, Е. З. Хрол. – Минск: БГТУ, 2015. – 324 с.
2. Тугов, И. И. Химия и физика полимеров / И. И. Тугов, Г. И. Кастрыкина. – М.: Химия, 1989. – 432 с.
3. Кулезнев, В. В. Смеси и сплавы полимеров / В. В. Кулезнев. – СПб.: Науч. основы и технологии, 2013. – 216 с.
4. Кулезнев, В. Н. Химия и физика полимеров / В. Н. Кулезнев, В. А. Шершнев. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: КолосС, 2007. – 367 с.
5. Минченко, Т. В. Основы химии и физики полимеров: учеб. пособие / Т. В. Минченко. – Витебск: ВГТУ, 2005. – 252 с.
6. Ревяко, М. М. Теоретические основы переработки полимеров / М. М. Ревяко, Н. Р. Прокопчук. – Минск: БГТУ, 2009. – 305 с.
7. Пол, Д. Р. Полимерные смеси: в 2 т. / Д. Р. Пол, К. Б. Бакнелл; пер. с англ. под ред. В. Н. Кулезнева. – СПб.: Науч. основы и технологии, 2009. – Т. 1: Систематика. – 618 с.
8. Пол, Д. Р. Полимерные смеси: в 2 т. / Д. Р. Пол, К. Б. Бакнелл; пер. с англ. под ред. В. Н. Кулезнева. – СПб.: Науч. основы и технологии, 2009. – Т. 2: Функциональные свойства. – 606 с.
9. Практикум по химии и физике полимеров: учеб. пособие / Н. И. Аввакумов [и др.]; под ред. В. Ф. Куренкова. – М.: Химия, 1990. – 304 с.
10. Прокопчук, Н. Р. Химическая технология полимеров и композитов / Н. Р. Прокопчук, Э. Т. Крутько. – Минск: БГТУ, 2013. – 507 с.

11. Прокопчук, Н. Р. Химия и физика полимеров. Лабораторный практикум / Н. Р. Прокопчук, О. М. Касперович. – Минск: БГТУ, 2010. – 98 с.

12. Шишонок, М. В. Высокомолекулярные соединения / М. В. Шишонок. – Минск: Выш. шк., 2012. – 535 с.

13. Шевченко, А. А. Физикохимия и механика композиционных материалов / А. А. Шевченко. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2010. – 224 с.

14. Тагер, А. А. Физико-химия полимеров: учеб. пособие для хим. фак. ун-тов / А. А. Тагер. – М.: Химия, 1978. – 544 с.

15. Семчиков, Ю. Д. Высокомолекулярные соединения: учеб. для ВУЗов / Ю. Д. Семчиков. – 2-е изд. – М.: Изд. центр «Академия», 2005. – 368 с.



ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ	4
Глава 1	
СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ	9
1.1. Радикальная полимеризация	10
1.2. Технические приемы проведения полимеризации	20
Лабораторная работа № 1. Блочная полимеризация метил- метакрилата в присутствии инициатора	25
Лабораторная работа № 2. Получение сополимера ме- тилметакрилата со стиролом в присутствии персульфата аммония	27
Лабораторная работа № 3. Гранульная полимеризация ме- тилметакрилата	30
Лабораторная работа № 4. Изучение кинетики блочной полимеризации стирола	31
Контрольные вопросы	34
Глава 2	
СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ	36
2.1. Элементарные стадии процесса поликонденсации	40
2.2. Побочные процессы при поликонденсации	42
2.3. Способы проведения поликонденсации	45
2.4. Фенолоальдегидные смолы	48
2.5. Аминоальдегидные смолы	54

Лабораторная работа № 5. Получение сложного полиэфира поликонденсацией адипиновой кислоты и этиленгликоля	61
Лабораторная работа № 6. Поликонденсация фенола с формальдегидом в кислой среде (получение новолака)	64
Лабораторная работа № 7. Поликонденсация фенола с формальдегидом в щелочной среде (получение резола)	67
Лабораторная работа № 8. Поликонденсация карбамида с формальдегидом	68
Контрольные вопросы	71

Глава 3

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ..... 72

3.1. Полимераналогичные превращения	72
3.2. Процессы сшивания	75
3.3. Процессы деструкции полимеров	79
Лабораторная работа № 9. Определение реакционной способности олигомеров фенолоальдегидного типа	81
Лабораторная работа № 10. Деполимеризация полиметилметакрилата	82
Контрольные вопросы	83

Глава 4

ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ..... 85

4.1. Надмолекулярная структура полимеров. Фазовые и физические состояния полимеров	85
4.2. Деформационные свойства полимеров	88
4.3. Внутри- и межмолекулярные взаимодействия в полимерах	96
4.4. Растворы полимеров	98
4.5. Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение полимера	101
Лабораторная работа № 11. Вискозиметрическое определение молекулярной массы полимера	103
Лабораторная работа № 12. Определение температуры каплепадения полимеров	107

Лабораторная работа № 13. Определение деформационных свойств полимеров при растяжении	109
Лабораторная работа № 14. Определение физической релаксации напряжения	111
Лабораторная работа № 15. Изучение кинетики набухания сшитых полимеров.....	113
Лабораторная работа № 16. Определение плотности поперечного сшивания по методу равновесного набухания.....	114
Лабораторная работа № 17. Определение содержания масла в каучуке	117
Лабораторная работа № 18. Анализ технического углерода	118
Контрольные вопросы	120
ЛИТЕРАТУРА.....	121

Учебное издание

Прокопчук Николай Романович
Касперович Ольга Михайловна
Кротова Ольга Александровна
Лешкевич Анастасия Владимировна

ХИМИЯ И ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

Учебно-методическое пособие

Редактор *Р. М. Рябая*
Компьютерная верстка *А. А. Селиванова*
Дизайн обложки *П. П. Падалец, А. А. Селиванова*
Корректор *Р. М. Рябая*

Подписано в печать 25.05.2021. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать ризографическая.
Усл. печ. л. 7,3. Уч.-изд. л. 7,6.
Тираж 130 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.