

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**ХИМИЯ И ФИЗИКА
ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ**

*Рекомендовано
учебно-методическим объединением
по химико-технологическому образованию
в качестве учебно-методического пособия
для студентов учреждений высшего образования
по специальности 6-05-0722-04 «Производство и переработка
полимерных материалов» профилизации «Технология
лакокрасочных материалов и покрытий»*

Минск 2025

УДК 667.6.014(075.8)

ББК 24.7я73

Х46

Авторы:

Е. Н. Сабадаха, А. Л. Егорова, А. Н. Потапчик, Н. Р. Прокопчук

Рецензенты:

кафедра «Химия и технология высокомолекулярных соединений»

УО «Белорусский государственный университет пищевых
и химических технологий»;

заведующий лабораторией коллоидной химии и лакокрасочных
материалов ГНУ «Институт общей и неорганической химии
Национальной академии наук Беларусь» доктор химических наук,
профессор *В. Д. Кошевар*

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

**Химия и физика пленкообразующих веществ. Лабо-
раторный практикум** : учеб.-метод. пособие для студентов
специальности 6-05-0722-04 «Производство и переработка по-
лимерных материалов» профилизации «Технология лакокра-
сочных материалов» / Е. Н. Сабадаха, А. Л. Егорова, А. Н. По-
тапчик, Н. Р. Прокопчук. – Минск : БГТУ, 2025. – 108 с.
ISBN 978-985-897-305-6.

Учебно-методическое пособие подготовлено в соответствии с учеб-
ной программой одноименного курса и включает сведения о теоретиче-
ских основах физикохимии пленкообразователей, физическом состоя-
нии пленкообразующих веществ и свойствах их растворов, расплавов и
дисперсий, о регулировании параметров пленкообразующих систем для
получения покрытий с заданным комплексом свойств, а также содержит
методические указания к проведению лабораторных работ, необходи-
мый справочно-информационный материал для их выполнения, схемы
применяемых лабораторных установок.

УДК 667.6.014(075.8)

ББК 24.7я73

ISBN 978-985-897-305-6

© УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2025

ПРЕДИСЛОВИЕ

Лабораторный практикум по курсу «Химия и физика пленкообразующих веществ», предназначенный для студентов специальности 6-05-0722-04 «Производство и переработка полимерных материалов» профилизации «Технология лакокрасочных материалов и покрытий», составлен в соответствии с учебной программой указанного курса.

Формирование защитного покрытия невозможно без пленкообразующего, создающего на поверхности полимерную пленку. Необходимой предпосылкой для понимания и управления технологическими процессами получения покрытий из лакокрасочных материалов является знание химического строения макромолекул, включающего понятие об их гибкости, о возможных конформациях полимерных цепей в различных растворителях, а также межмолекулярных взаимодействиях в защитной пленке для пленкообразователей основных классов.

Кроме того, свойства покрытий определяются механизмом и кинетикой соответствующих процессов пленкообразования, взаимодействия функциональных групп пленкообразователя с активными центрами защищаемой поверхности, а также условиями эксплуатации полимерных покрытий.

Химия и физика пленкообразующих веществ изучают проявление общих законов физики и физической химии в поведении высокомолекулярных соединений и специфику их свойств, которая выражается в ряде отклонений от известных закономерностей и обусловлена, главным образом, большим размером молекул полимеров. Оценка применимости основных положений физической химии, физики и механики к высокомолекулярным соединениям имеет особое значение для правильного понимания и осуществления на практике способов их переработки в лакокрасочные материалы. В частности, большое значение имеет изучение свойств растворов и расплавов высокомолекулярных соединений и формирование из них пленок с заданными свойствами.

В связи с этим дисциплина «Химия и физика пленкообразующих веществ» является основополагающей в цикле специальных дисциплин профилизации «Технология лакокрасочных материалов и покрытий».

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ

Получив задание на лабораторную работу, студент обязан самостоятельно подготовиться к ее выполнению. Для этого необходимо изучить технику выполнения работы, произвести необходимые расчеты, проработать теоретическую часть, составить план выполнения работы и подготовиться к собеседованию, которое проводится перед началом работы. На собеседовании преподаватель проверяет и оценивает:

- 1) владение методикой выполнения лабораторной работы;
- 2) знание лабораторного оборудования и умение обращаться с ним;
- 3) знание режимов проведения технологического процесса лабораторного синтеза мономеров;
- 4) владение методами контроля за технологическим процессом и методами анализа готового продукта;
- 5) знание основных и побочных реакций, протекающих при синтезе;
- 6) знание техники безопасности при выполнении данной лабораторной работы;
- 7) расчет необходимого количества исходных реагентов.

По результатам собеседования студент допускается (или не допускается) к выполнению лабораторной работы.

Все данные, полученные при подготовке к лабораторной работе и в ходе ее выполнения, обязательно записываются в рабочий лабораторный журнал, который ведется в отдельной тетради.

По каждой лабораторной работе в журнал заносятся:

- название работы;
- задание на выполнение работы;
- план работы;
- схема установки;
- реакции;
- расчет необходимого количества исходных реагентов;
- таблицы, необходимые для записи экспериментальных данных;

– отклонения, которые произошли при выполнении работы (замена сырьевых компонентов, нарушение режимов процесса, исключение или добавление какой-либо стадии процесса и др.), обсуждение полученных результатов;

– выводы по работе.

После выполнения работы рабочий лабораторный журнал с экспериментальными данными подписывается преподавателем.

Правила оформления и представления отчета по лабораторной работе

Отчет по лабораторной работе должен содержать следующие разделы:

- 1) название работы;
- 2) краткое теоретическое введение, включая реакции;
- 3) план (методика) выполнения работы;
- 4) схема установки и ее краткое описание;
- 5) первичные результаты эксперимента в виде таблиц и графиков;
- 6) обработка результатов с анализом погрешностей эксперимента, необходимые расчеты и обсуждение результатов;
- 7) выводы по работе.

При расчете составов анализируемых веществ и растворов следует ясно представлять химические реакции, на которых основывается метод анализа, уметь рассчитывать молекулярную массу эквивалента определяемого вещества и объяснять структуру расчетной формулы.

Отчет по лабораторной работе должен быть представлен на следующем после выполнения данной работы занятии.

Правила оценки лабораторных работ

По каждой лабораторной работе может быть выставлено до трех оценок:

- за предварительную подготовку;
- выполнение экспериментальной части работы;
- глубину обсуждения результатов и качество отчета.

На основе этих оценок формируется средняя, которая включается с соответствующим коэффициентом в рейтинговый балл.

ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

Общие правила работы в химической лаборатории

1. К работе в лаборатории допускаются только лица, прошедшие инструктаж и знающие правила техники безопасности.
2. Химическая лаборатория должна быть обеспечена вентиляционным устройством (вытяжные шкафы).
3. В лаборатории обязательно должны находиться: огнетушитель, асбестовое одеяло, ящик с сухим песком и совком. Каждый работающий в лаборатории должен знать местонахождение средств пожаротушения и номер телефона, по которому следует сообщить о пожаре в случае его возникновения.
4. Курение в химических лабораториях запрещено.
5. В каждой лаборатории должен быть специальный шкаф-аптечка.
6. По окончании работы в лаборатории необходимо выключить подачу воды, сжатого воздуха, а также применяющиеся электроприборы.

Правила работы со стеклянной химической посудой

1. Во избежание травмирования рук при резании стеклянных трубок, сборке и разборке стеклянных приборов следует соблюдать меры предосторожности:
 - а) при резании стеклянных трубок необходимо предварительно надрезать их напильником и переломить в месте надреза, защитив руки полотенцем;
 - б) вставляя стеклянную трубку в резиновую пробку или надевая резиновую трубку на стеклянную, следует защитить руки полотенцем во избежание ранения от поломки стекла; концы трубки рекомендуется смочить водой, глицерином.
2. Перенося сосуд с горячей жидкостью, необходимо 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 и рук, 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 необходимо медленно, прибавляя к воде небольшие кусочки при непрерывном перемешивании. Куски щелочи следует брать шпателем или ложкой.

4. Отработанные кислоты и щелочи необходимо собирать раздельно в специальные емкости. В раковину не сливать!

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

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

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

Правила работы с огне- и взрывоопасными веществами

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

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

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

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

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

6. Пары многих веществ оказывают вредное воздействие на человеческий организм. Из них следует особо отметить пары брома, ртути, а также метанола, бензола, дихлорэтана и других ароматических углеводородов. Особенно опасны пары ртути. Пролитую ртуть (даже в минимальных количествах) необходимо сразу же убрать при помощи стеклянной ловушки с резиновой грушей. 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 иочно прикреплять к рабочему столу с помощью хомутов. При этом штуцер и редуктор направляют в сторону, где нет людей. Баллоны размещают вдали от источника тепла и в местах, закрытых от попадания прямых солнечных лучей. Кислородные баллоны устанавливают в местах, исключающих попадание на них масла, жира и промасленных тряпок. Газ из баллона расходуется только через редуктор. Открывать и закрывать вентили баллонов нужно плавно и медленно. Сначала открывается вентиль, а затем редукторный клапан. При закрывании порядок обратный. При работе с электрооборудованием и электроприборами возможны случаи поражения людей электрическим током и возникновения пожара или взрыва, причинами которых могут быть работы при неисправном электрооборудовании. Во избежание этого необходимо соблюдать следующие правила.

1. Работа в лаборатории должна проводиться только при исправном электрооборудовании.

2. Запрещается переносить включенные приборы.
3. В случае перерыва в подаче тока все электроприборы должны быть выключены.
4. В помещениях, где проводятся работы с горючими веществами, допускается применение электронагревательных приборов с закрытым обогревом.

Работа с ядовитыми веществами и селективными растворителями

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

Селективными растворителями являются нитробензол, анилин, фурфурол, фенол, толуол, метилэтилкетон (МЭК).

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

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

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

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

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

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

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

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

Если был пролит этилированный бензин, рабочее место обрабатывают кашицей хлорной извести, затем керосином.

Первая помощь пострадавшим

При несчастных случаях в химических лабораториях необходимо принять следующие меры.

1. В случае отравления пострадавшего следует быстро вывести из загазованной атмосферы на свежий воздух. При потере сознания сделать искусственное дыхание.

2. При термических ожогах обожженное место необходимо смочить этианолом или раствором перманганата калия или наложить повязку с мазью от ожогов.

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

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

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

Раздел 1

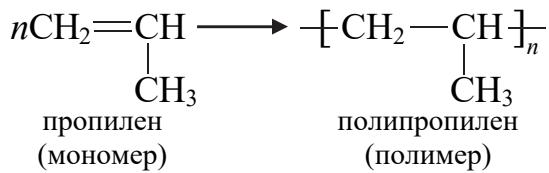
ПОНЯТИЕ О ПОЛИМЕРАХ. МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА И МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ

Полимер – вещество, состоящее из молекул, характеризующихся многократным повторением одного или более типов атомов или групп атомов (составных звеньев), соединенных между собой в количестве, достаточном для проявления комплекса свойств. Добавление или удаление одного или нескольких составных звеньев практически не влияет на изменение свойств.

Олигомер – вещество, состоящее из молекул, содержащих некоторое количество одного или более типов атомов или групп атомов (составных звеньев), соединенных повторяющимся образом друг с другом. Молекулы имеют цепное строение и относительную молекулярную массу от 500 до 5000. Физические свойства олигомера изменяются при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев его молекулы. Синонимы термина «олигомер» – смола, плейномер.

Составное звено – атомы или группа атомов, входящих в состав цепи молекулы олигомера или полимера.

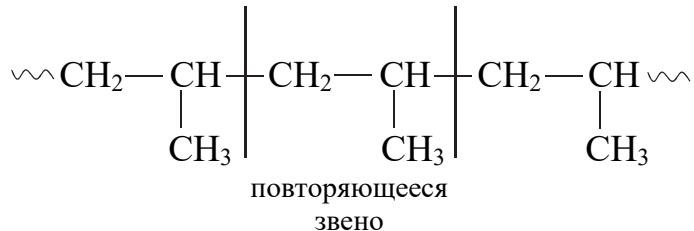
Мономер – низкомолекулярное соединение, из молекул которого посредством реакций полимеризации или поликонденсации образуются макромолекулы. Например, из пропилена образуется полипропилен:



Макромолекула – молекула с высокой относительной молекулярной массой, структура которой включает многократно повторяющиеся звенья, на самом деле или условно произошедшие от молекул с низкой относительной молекулярной массой (синонимы термина «макромолекула» – цепь, полимерная молекула). Цепное строение макромолекулы изображают общей формулой:



где A – повторяющийся элемент цепи; n – степень полимеризации.

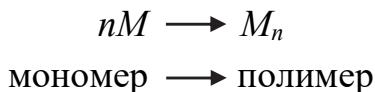


Степень полимеризации – число повторяющихся звеньев в макромолекуле. Значения n колеблются от 100 единиц до 10 млрд (цепи ДНК).

Высокомолекулярное соединение (ВМС) – вещество, молекулы которого имеют цепное строение и относительную молекулярную массу более 5000. Подавляющую часть ВМС составляют полимеры, хотя достаточно высокую молекулярную массу, более 1000, могут иметь вещества неполимерной природы (сложные производные сахаров, например). Полимерная цепь должна состоять из большого числа одинаковых повторяющихся звеньев.

Макромолекулы характеризуются двумя основными параметрами: молекулярная масса M и молекулярно-массовое распределение (ММР), позволяющие определять длину и размеры макромолекул.

Молекулярная масса полимера определяется молекулярной массой мономера (повторяющегося звена) и степенью полимеризации:



В процессе синтеза полимера никогда не образуются макромолекулы одинаковых размеров. Неоднородность по размерам цепных молекул называется полидисперсностью.

Средняя молекулярная масса – важнейшая характеристика полимера, определяющая во многом его эксплуатационные свойства. Молекулярная масса полимера M – это его масса, деленная на количество макромолекул и выражаящаяся в граммах на моль (г/моль).

Относительная молекулярная масса M_r (безразмерная величина) – это отношение средней массы полимера согласно его формуле к $1/12$ массы атома углерода ^{12}C .

Далее термин «молекулярная масса M » будет использоваться как эквивалент термина «относительная молекулярная масса».

Значения средней степени полимеризации одного и того же полимера будут различными в зависимости от способа усреднения при экспериментальном определении молекулярной массы.

Среднечисловая молекулярная масса \overline{M}_n представляет собой отношение массы полимера m к общему числу его макромолекул:

$$\overline{M}_n = \frac{m}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}, \quad (1.1)$$

где N_i – число молекул с молекулярной массой M_i .

Это соотношение можно представить в виде

$$\overline{M}_n = \frac{1}{\sum_i (f_i / M_i)}, \quad (1.2)$$

где f_i – массовая доля молекул с молекулярной массой M_i :

$$f_i = \frac{N_i M_i}{\sum_i N_i M_i}. \quad (1.3)$$

Как видно, усреднение в случае \overline{M}_n проводят в соответствии с числовой долей молекул той или иной молекулярной массы. \overline{M}_n определяют методами криоскопии, эбулиоскопии, осмометрии, по числу концевых химических групп.

Среднемассовую молекулярную массу вычисляют из соотношения

$$\overline{M}_w = \sum_i f_i M_i, \quad (1.4)$$

Как следует из уравнения (1.4), усреднение в случае \overline{M}_w проводят в соответствии с массовым вкладом фракций различной молекулярной массы, при этом больший вклад в \overline{M}_w вносят высокомолекулярные фракции в связи с их более высокой массовой долей.

Так как $f_i = m_i / m$, где m_i – масса молекул с молекулярной массой M_i ($m_i = N_i M_i$), а m – суммарная масса всех макромолекул ($m = \sum m_i = \sum N_i M_i$), уравнение (1.4) можно переписать в виде

$$\overline{M_w} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i m_i} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{m} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}. \quad (1.5)$$

$\overline{M_w}$ определяют методами ультрацентрифугирования и рассеивания света.

Для полидисперсного полимера всегда $\overline{M_w} > \overline{M_n}$, так как $\overline{M_w}$ более чувствительны к содержанию высокомолекулярных фракций, а $\overline{M_n}$ – низкомолекулярных.

Отношение $\overline{M_w} / \overline{M_n}$ принято за коэффициент полидисперсности – характеристику молекулярно-массового распределения (рис. 1).

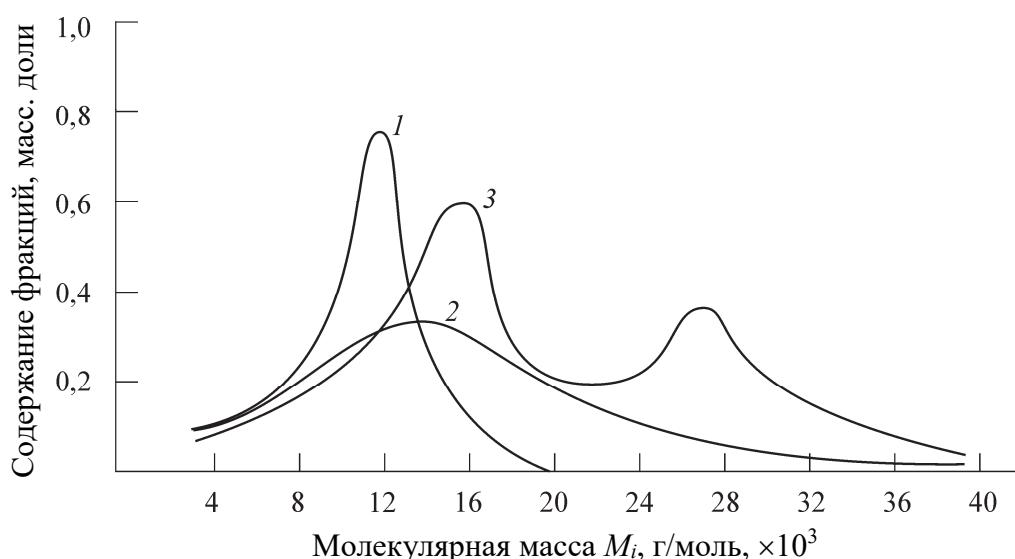


Рис. 1.1. Дифференциальные кривые молекулярно-массового распределения:
 1 – узкое ММР (преобладают фракции с молекулярными массами $(10–12) \cdot 10^3$ г/моль); 2 – широкое ММР (присутствуют фракции с молекулярными массами $(4–28) \cdot 10^3$ г/моль в ощутимых количествах);
 3 – бимодальное ММР (преобладают фракции с молекулярными массами $(14–16) \cdot 10^3$ и $(26–28) \cdot 10^3$ г/моль)

Кривая 1 на рис. 1.1 соответствует так называемому узкому ММР, когда основная масса полимера содержит фракции с молекулярной массой около 8000 г/моль, а доля фракций с меньшими или большими значениями молекулярных масс значительно меньше.

Кривая 2 соответствует широкому молекулярно-массовому распределению, когда содержание фракций с близкими значениями молекулярных масс велико, а содержание преобладающей фракции (молекулярная масса около 15 000 г/моль) лишь незначительно больше, чем содержание других фракций (например, молекулярной массы 10 000 или 20 000 г/моль). Кривая 3 показывает преобладание двух фракций (16 000 и 27 000 г/моль).

Повышенное содержание высокомолекулярных фракций в полимере сообщает ему более высокие прочностные характеристики, повышенную твердость и температуростойкость. Начало пластического течения таких полимеров смещается в область более высоких температур. Полимеры с большим содержанием низкомолекулярных фракций имеют низкие прочностные параметры и в целом характеризуются худшими механическими свойствами.

Средняя молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение являются важными контрольными величинами при получении полимеров с нужными механическими свойствами.

Определение молекулярной массы химическим методом. Линейная макромолекула имеет (в зависимости от химического строения полимера) различные концевые группы: $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ и др.

Определение числа концевых групп химическими и физико-химическими методами (спектрометрическими и др.) позволяет определить \overline{M}_n в диапазоне от 10^3 до 10^5 .

Если m – число концевых групп в макромолекуле (ее «основность»), а \mathcal{E} – ее эквивалентная масса, то

$$\overline{M}_n = \mathcal{E}m. \quad (1.6)$$

Поскольку

$$\mathcal{E} = \frac{g}{e}, \quad (1.7)$$

где g – навеска вещества, г; e – общее число эквивалентов концевых групп, то

$$\overline{M}_n = \frac{mg}{e}. \quad (1.8)$$

Определение \overline{M}_n по концевым группам осложняется изменением природы и количества концевых групп некоторых макромолекул

в результате побочных реакций: декарбоксилирования, окисления, солеобразования, этерификации и т. п.

При высоких степенях полимеризации ошибка в определении концевых групп только на 0,1% мол. приводит к увеличению погрешности \overline{M}_n в 2 раза. Следовательно, применение химических методов определения молекулярных масс ограничивается точностью аналитического определения концевых групп в полимере. Метод концевых групп целесообразно применять при определении $\overline{M}_n \leq 5 \cdot 10^4$. Если в макромолекуле полимера содержатся боковые функциональные группы, аналогичные концевым, определение молекулярной массы химическим методом становится невозможным.

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

Для расчета вязкости раствора полимера определяют время истечения τ_0 и τ , с, равных объемов растворителя и раствора через капилляр вискозиметра при заданной постоянной температуре. Концентрацию раствора C обычно выражают в граммах на 100 мл растворителя; для измерения вязкости используют растворы с $C < 1$ г/100 мл.

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

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\tau}{\tau_0}. \quad (1.9)$$

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

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{\tau - \tau_0}{\tau_0} = \eta_{\text{отн}} - 1. \quad (1.10)$$

Приведенной вязкостью $\eta_{\text{пр}}$ называют отношение удельной вязкости раствора полимера к его концентрации:

$$\eta_{\text{пр}} = \frac{\eta_{\text{уд}}}{C}. \quad (1.11)$$

Характеристической вязкостью $[\eta]$ называют предельное значение отношения $\eta_{уд} / C$ (или $\ln \eta_{отн} / C$) при концентрации раствора, стремящейся к нулю. Характеристическую вязкость $[\eta]$ определяют путем графической экстраполяции значений $\eta_{уд} / C$ (или $\ln \eta_{отн} / C$), полученных для нескольких концентраций, к нулевой концентрации. Относительная и удельная вязкости – безразмерные величины, а приведенная и характеристическая вязкости имеют размерности, обратные концентрациям.

В табл. 1.1 приведена терминология (IUPAC) для выражения вязкостей растворов полимеров.

Таблица 1.1

Вискозиметрические характеристики

Наименование		Обозначение	Размерность	
тривиальное	официальное		СГС	СИ
Вязкость	Коэффициент вязкости	η	$\text{дин}\cdot\text{с}\cdot\text{см}^{-2}$ (П)	$\text{Н}\cdot\text{с}\cdot\text{см}^{-2}$ (Па·с)
Относительная вязкость	Вязкостное отношение	$\eta_{отн} = \frac{\tau}{\tau_0}$		Безразмерна
Удельная вязкость	Удельная вязкость	$\eta_{уд} = \eta_{отн} - 1$		Безразмерна
Приведенная вязкость	Число вязкости	$\eta_{пр} = \frac{\eta_{уд}}{C}$	дл/г	$\text{м}^3/\text{кг}$
Приведенная логарифмическая вязкость	Логарифмическое число вязкости	$\eta_{лог} = \frac{\ln \eta_{отн}}{C}$	дл/г	$\text{м}^3/\text{кг}$
Характеристическая вязкость	Предельное число вязкости	$[\eta] = \lim(\eta_{уд} / C)_{C \rightarrow 0} = \lim(\ln \eta_{отн} / C)_{C \rightarrow 0}$	дл/г	$\text{м}^3/\text{кг}$

Примечание. η – вязкость раствора; η_0 – вязкость растворителя.

Поскольку в системе обозначений IUPAC концентрация выражается в граммах на 1 мл (г/мл), то размерностями $\eta_{уд} / C$ и $[\eta]$ будут миллилитры на 1 г (мл/г), и, следовательно, числовые значения $[\eta]$ в этой системе в 100 раз больше.

Для определения молекулярного веса пользуются формулой Марка – Хувинка, выражающей зависимость характеристической вязкости от молекулярного веса:

$$[\eta] = K \cdot M^a, \quad (1.12)$$

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

Из уравнения Марка – Хувинка следует, что логарифм характеристической вязкости является линейной функцией логарифма молекулярного веса:

$$\lg[\eta] = \lg K + a \cdot \lg M. \quad (1.13)$$

Для нахождения K и a логарифмы значений характеристических вязкостей, определенных для узких фракций полимера (не менее 5), наносят на график как функции соответствующих молекулярных масс (рис. 1.2), измеренных каким-либо абсолютным методом (светорассеянием, осмометрическим, криоскопическим, эбуллиоскопическим).

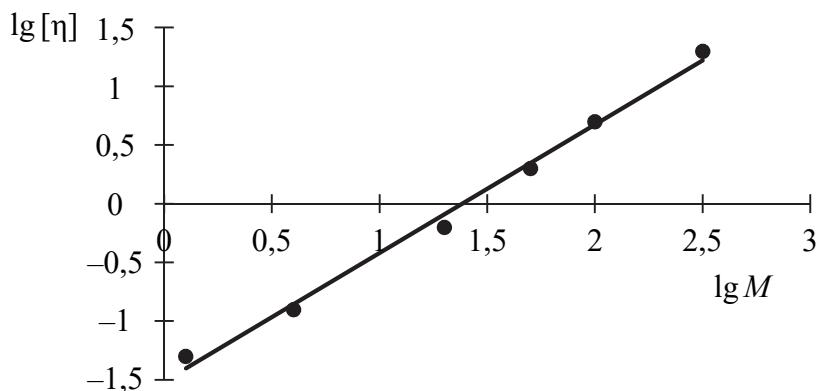


Рис. 1.2. Зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg M$

Тангенс угла наклона прямой на рис. 1.2 равен a . Отрезок, отсекаемый этой прямой на оси ординат, равен $\lg K$.

Для вычисления молекулярной массы уравнение $\lg [\eta] = \lg K + a \cdot \lg M$ удобно представить в виде

$$\lg M = \left(\frac{1}{a} \right) \cdot \lg [\eta] - \left(\frac{\lg K}{a} \right). \quad (1.14)$$

Однако данное уравнение справедливо только для линейных полимеров.

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

пределах 1,1–1,5. Затем вычисляют $\eta_{уд} / C$ (или $\ln \eta_{отн} / C$) и изображают графическую зависимость $\eta_{уд} / C$ (или $\ln \eta_{отн} / C$) от C . Экстраполируя полученную прямую к нулевой концентрации, получают на оси ординат отрезок, равный $[\eta]$ (рис. 1.3). Подставляя значение $[\eta]$ в уравнение Марка – Хувинка или в последнее уравнение, константы которого определены заранее или взяты из литературных данных, вычисляют M .

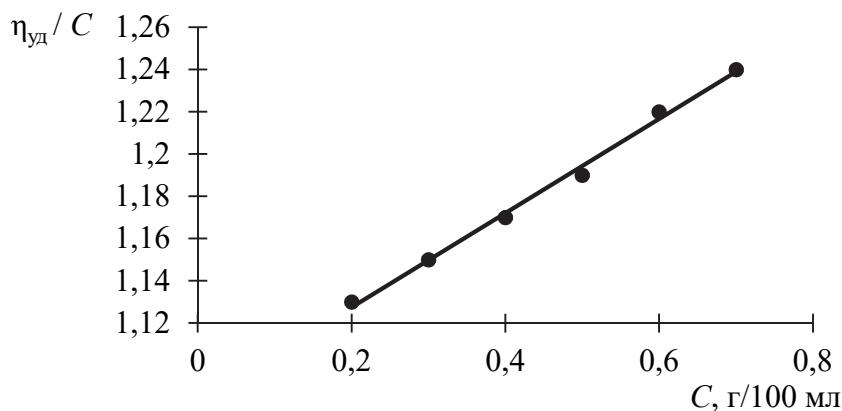


Рис. 1.3. Зависимость приведенной вязкости от концентрации

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

Лабораторная работа № 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРА ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Измельченный и высушенный полимер растворяют в подходящем растворителе (для которого в паре с данным полимером определены или имеются в литературе постоянные K и a). Растворитель предварительно тщательно высушивают и перегоняют. Навеску полимера подбирают таким образом, чтобы для исходного раствора при температуре измерения значение $\eta_{отн}$ составляло 1,5. Раствор не должен содержать взвешенных частиц, которые могут засорить

капилляр. Для их удаления раствор фильтруют. Чтобы исключить возможность изменения концентрации, первую, очень небольшую часть фильтрата отбрасывают.

Цель работы: изучить методику определения молекулярной массы полимера вискозиметрическим методом.

Реактивы: растворитель, полимер.

Приборы и оборудование: колбы с притертыми пробками объемом 25 мл, градуированная пипетка емкостью 5 мл, вискозиметр, термостат, секундомер.

Ход работы

Новый вискозиметр тщательно моют горячей хромовой смесью, а затем большим количеством горячей воды, ополаскивают дистиллированной водой, спиртом, эфиром и сушат, протягивая водоструйным насосом воздух.

Перед исследованием образец полимера очищают от примесей переосаждением и высушивают до постоянной массы в вакуум-шкафу.

Проведение измерений. Вискозиметр ВПЖ-2 (рис. 1.4) представляет собой V-образную трубку, в колено 1 которой впаян капилляр 7. При измерении вязкости жидкость из резервуара 4 течет по капилляру 7 в расширение 6.

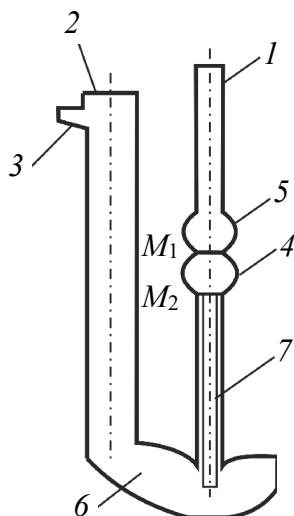


Рис. 1.4. Вискозиметр ВПЖ-2:
1 и 2 – колена; 3 – отводная трубка;
4, 5 – резервуары; 6 – расширение;
7 – капилляр

Вискозиметр заполняют следующим образом: на отводную трубку 3 надевают резиновый шланг, далее, зажав пальцем колено 2 и повернув вискозиметр, опускают колено 1 в сосуд с жидкостью и засасывают ее (с помощью груши, водоструйного насоса или иным способом) до отметки M_2 , следя за тем, чтобы в жидкости не образовались пузырьки воздуха.

В тот момент, когда уровень жидкости достигнет отметки M_2 , вискозиметр 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 устанавливают в термостат так, чтобы расширение 5 было ниже уровня жидкости в термостате. После выдержки в термостате не менее 15 мин при заданной температуре засасывают жидкость в колено 1 примерно до 1/3 высоты расширения 5. Сообщают колено 1 с атмосферой и определяют время опускания мениска жидкости от метки M_1 до метки M_2 .

В вискозиметр через трубку 2 наливают около 10 мл растворителя и устанавливают вискозиметр в термостате в вертикальном положении. Термостатируют 10–15 мин при 25 °C.

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

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

Если $\eta_{отн}$ исходного раствора окажется значительно больше 1,5, то раствор разбавляют в вискозиметре, добавляя пипеткой определенное количество растворителя. После добавления растворителя раствор тщательно перемешивают. Каждый раз после разбавления капилляр и шарик промывают 3 раза раствором. Если $\eta_{отн} < 1,5$, то приготавливают новый, более концентрированный исходный раствор.

Раствор с вязкостью $\eta_{отн}$, близкой к 1,5, разбавляют для последующих измерений вязкости таким образом, чтобы интервалы полученных концентраций были приблизительно одинаковы. Для этого к 10 мл такого раствора последовательно добавляют 0,7; 1,00; 1,25; 2,00 и 4,00 мл растворителя, причем значение $\eta_{отн}$ наиболее разбавленного раствора не должно быть меньше 1,1. Время истечения растворов с концентрациями C_1, C_2, C_3, C_4, C_5 обозначают $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4, \tau_5$ (C_1 – концентрация исходного раствора).

Обработка результатов измерений. Если раствор полимера приготовлен при температуре t_1 , отличающейся от температуры измерений t_2 , то концентрацию раствора C , г/100 мл, вычисляют по формуле

$$C = \frac{g \cdot V_1 \cdot 100}{V \cdot (V_1 + V_2) \cdot \rho_1 / \rho_2}, \quad (1.15)$$

где g – навеска полимера, г; V, V_1, V_2 – отмеренные при температуре t_1 объемы соответственно растворителя, исходного раствора, помещенного в вискозиметр, и растворителя, добавленного в вискозиметр для разбавления раствора; ρ_1 / ρ_2 – отношение плотностей растворителя при температурах t_1 и t_2 .

Если t_1 и t_2 различаются всего на несколько градусов, то можно принять $\rho_1 / \rho_2 = 1$. При этом допущении и вычислены концентрации растворов, приведенные в табл. 1.2.

Таблица 1.2
Обработка результатов измерения

$V_1 + V_2$	C	τ	$\eta_{\text{отн}}$	$\eta_{\text{уд}}$	$\eta_{\text{уд}} / C$	$\ln \eta_{\text{отн}} / C$
–	0	97,6	–	–	–	–
10,0	0,340	134,9	1,382	0,382	1,124	0,952
11,5	0,296	129,8	1,330	0,330	1,115	0,963
13,5	0,252	124,5	1,276	0,276	1,094	0,966
16,0	0,212	120,2	1,232	0,232	1,092	0,982
20,0	0,170	115,1	1,179	0,179	1,055	0,970
Экстраполяция					1,050	0,985

По уравнениям вычисляют $\eta_{\text{отн}}$ и $\eta_{\text{уд}}$ и рассчитывают значения $\eta_{\text{уд}} / C$ (или $\ln \eta_{\text{отн}} / C$). Результаты этих вычислений заносят в табл. 1.2 и строят график (рис. 1.5) в координатах $\eta_{\text{уд}} / C - C$ и $\ln \eta_{\text{отн}} / C - C$. Через полученные точки проводят прямые и продолжают их до оси ординат, на которой они должны пересечься. Отсекаемый отрезок на оси ординат соответствует искомой $[\eta]$. Однако из-за ошибок измерений и экстраполяции прямые могут пересечь ось ординат в двух точках, как показано на рис. 1.5. В этом случае величину $[\eta]$ определяют как среднюю из двух полученных значений $[\eta]$. В приведенном примере $[\eta] = 1,018$.

С учетом возможных погрешностей при определении $\eta_{\text{отн}}$, $\eta_{\text{уд}}$ и C точность полученных значений $[\eta]$ не превышает 2% (при мерно такую величину составляет поправка на кинетическую

энергию). После расчета $[\eta]$ подставляют найденное значение в уравнение для определения средневязкостной ММ.

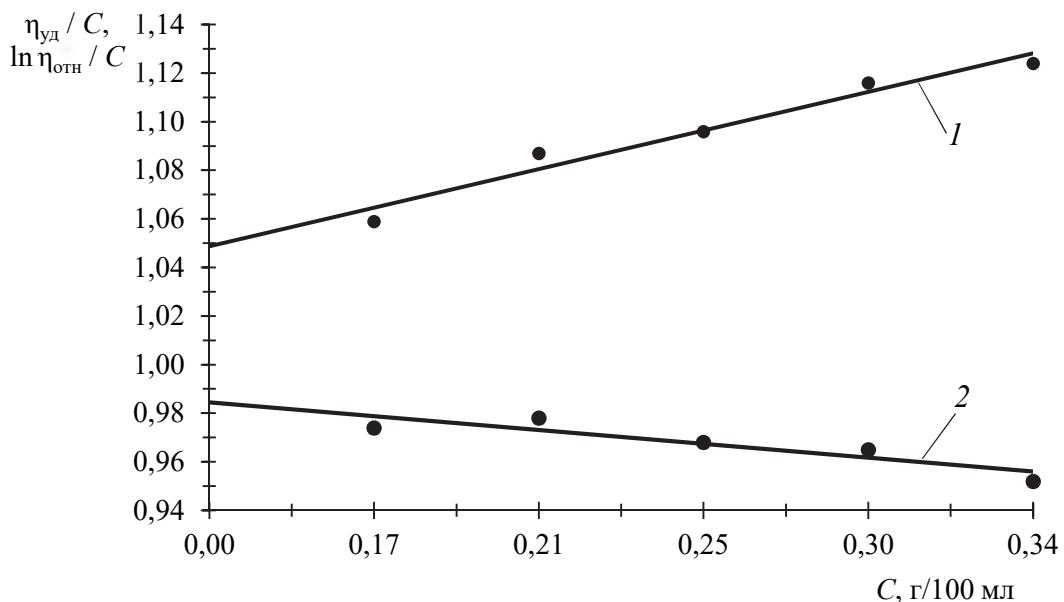


Рис. 1.5. Определение характеристической вязкости:
1 – зависимость $\eta_{уд} / C$; 2 – зависимость $\ln \eta_{уд} / C$ от C

Следует отметить, что:

- 1) уравнение для определения средневязкостной ММ справедливо для линейных полимеров. При наличии в полимерной цепи разветвления значение a уменьшается, а при большой степени разветвленности $[\eta]$ перестает зависеть от ММ;
- 2) полученные значения K и a могут быть различными, если ММ фракций, использованных для определения этих констант, находят различными способами.

Сказанное поясняет, почему для одной и той же системы полимер – растворитель существует множество значений K и a . В связи с этим точность определения M ниже, чем точность определения $[\eta]$, и составляет около 10%.

В прил. 1 приведены значения K и a для некоторых систем полимер – растворитель.

Задания

1. Приготовить раствор полимера с вязкостью $\eta_{отн}$, близкой к значению 1,5.

2. Раствор с вязкостью $\eta_{отн}$, близкой к 1,5, последовательно разбавить согласно методике и измерить время истечения полученных растворов.

3. На основании полученных данных найти относительную, удельную приведенную вязкость, логарифмическую приведенную вязкость и занести данные в табл. 1.2.

4. На основании данных табл. 1.2 построить зависимости $\eta_{уд} / C$ и $\ln \eta_{отн} / C$ от концентрации раствора полимера. Получить значение $[\eta]$ экстраполяцией прямых к нулевой концентрации.

5. Рассчитать молекулярную массу полимера по уравнению Марка – Хувинка.

Лабораторная работа № 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

Эпоксидные смолы, полученные на основе дифенилолпропана и резорцина, содержат на концах молекул эпоксидные группы.

Зная содержание эпоксидных групп в смоле, можно найти ее молекулярную массу.

Цель работы: определить молекулярную массу эпоксидной смолы химическим методом.

Реактивы: 0,2 н. раствор HCl в ацетоне (добавляем к 1 л сухого перегнанного ацетона 17 мл концентрированной HCl плотностью 1180–1190 кг/см³), 0,1 н. раствор NaOH, ацетон, 1%-ный спиртовой раствор фенолфталеина.

Приборы и оборудование: колбы конические с пришлифованными пробками емкостью 250 мл, пипетка емкостью 30 мл, цилиндр мерный емкостью 10 мл.

Ход работы

Навеску анализируемой смолы (0,4–0,6) г, взвешенную с точностью до 0,0002 г, помещают в коническую колбу и добавляют пипеткой 30 мл раствора HCl в ацетоне. Колбу закрывают пробиркой, выдерживают 2,5 ч, затем вводят 10 мл ацетона (чтобы предотвратить помутнение раствора при титровании). После перемешивания

избыток HCl оттитровывают 0,1 н. раствором NaOH в присутствии фенолфталеина.

Анализируют две пробы. Параллельно в тех же условиях проводят контрольный опыт. Из полученных результатов принимают среднее значение.

Содержание эпоксидных групп в смоле $X, \%$, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,0043 \cdot 100}{g}, \quad (1.16)$$

где V_1 – объем 0,1 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование контрольной пробы, мл; V_2 – объем 0,1 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование рабочей пробы, мл; F – поправочный коэффициент 0,1 н. раствора NaOH; 0,0043 – количество эпоксидных групп, соответствующих 1 мл 0,1 н. раствора NaOH, г; g – навеска смолы, г.

Перед анализом определяют кислотность или основность анализируемой смолы титрованием 0,1 н. раствором щелочи или кислоты и вносят при расчете соответствующую поправку.

Содержание эпоксидных групп $A, \%$, рассчитывают по следующей формуле:

$$A = \frac{2 \cdot 43 \cdot 100}{M}. \quad (1.17)$$

Отсюда молекулярная масса

$$M = \frac{2 \cdot 43 \cdot 100}{A}. \quad (1.18)$$

Величина молекулярной массы может быть также охарактеризована степенью поликонденсации n , которую рассчитывают по формуле

$$n = M - \frac{m_1 + m_2}{m_3}, \quad (1.19)$$

где M – молекулярная масса эпоксидной смолы; m_1 и m_2 – молекулярная масса концевых групп; m_3 – молекулярная масса повторяющегося звена.

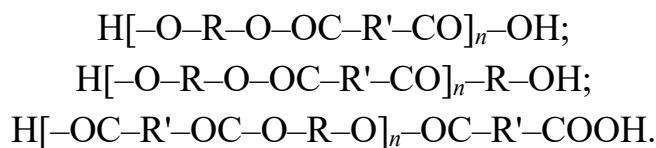
Задания

1. Определить содержание эпоксидных групп по уравнению (1.17).
2. Рассчитать молекулярную массу эпоксидной смолы.

Лабораторная работа № 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИЭФИРОВ

При получении полиэфиров образующиеся полимеры могут состоять из смеси трех макромолекул:



Поэтому для более точного определения молекулярной массы полиэфира находят кислотное и гидроксильное числа.

Кислотным числом (КЧ) называется число миллиграммов гидроксида калия, необходимое для нейтрализации свободных карбоксильных групп, содержащихся в 1 г анализируемого вещества.

Кислотное число определяют титрованием навески исследуемого вещества щелочью:



В зависимости от применяемого растворителя и растворимости вещества используют спиртовой или водный раствор щелочи. В качестве растворителя можно применять спирт, спиртобензольную или спиртоэфирную смесь (1 : 1), ацетон, диоксан и пр.

Ацилирование гидроксильных групп при их определении можно проводить ангидридами различных кислот. Поэтому для единой характеристики содержания гидроксильных групп его принято условно выражать количеством миллиграммов КОН, необходимых для нейтрализации ангидрида, прореагировавшего с гидроксильными группами, которые содержатся в 1 г вещества (мг КОН/г). Эту характеристику называют *гидроксильным числом* (ГЧ).

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

Цель работы: определить молекулярную массу линейных полиэфиров химическим методом.

Реактивы: для определения КЧ: растворитель, 0,1 н. спиртовой или водный раствор KOH или NaOH, 1%-ный спиртовой раствор фенолфталеина.

Для определения ГЧ: ацетилирующая смесь, 0,5 н. раствор NaOH, 1%-ный спиртовой раствор фенолфталеина.

Приборы и оборудование: для определения КЧ: бюретка, цилиндр мерный, колбы конические емкостью 100–150 мл.

Для определения ГЧ: колбы круглодонные с пришлифованными холодильниками емкостью 250 мл, трубы с хлористым кальцием, пипетка емкостью 20 мл, цилиндр мерный емкостью 50 мл.

Ход работы

Молекулярную массу линейного полиэфира по кислотному или гидроксильному числу рассчитывают по формулам

$$M = \frac{56,11 \cdot 1000}{\text{КЧ}}; \quad (1.20)$$

$$M = \frac{56,11 \cdot 1000}{\text{ГЧ}}. \quad (1.21)$$

Более точное значение находят по суммарному содержанию гидроксильных и карбоксильных групп, выраженных кислотным и гидроксильным числами. В этом случае молекулярная масса рассчитывается по формуле

$$M = \frac{56,11 \cdot 1000}{\text{КЧ} + \text{ГЧ}}. \quad (1.22)$$

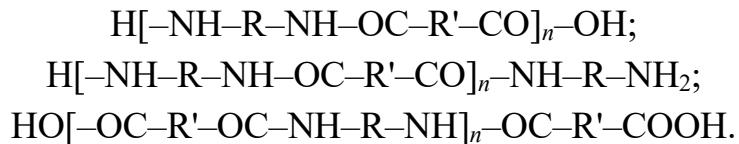
Задания

1. Определить кислотное число линейного полиэфира.
2. Определить гидроксильное число линейного полиэфира.
3. Рассчитать молекулярную массу полиэфира.

Лабораторная работа № 4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИАМИДОВ

При получении полиамидов образующиеся полимеры могут состоять из смеси трех макромолекул:



Поэтому для более точного определения молекулярной массы полиамида находят кислотное и аминное числа.

Аминное число (АЧ) характеризуется количеством HCl , мг, необходимым для связывания аминогрупп, которые содержатся в 1 г вещества. Иногда число выражают количеством KOH , мг, эквивалентным количеству HCl , мг.

Для определения аминного числа полиамида его обрабатывают кислотой



Избыток кислоты затем оттитровывают щелочью.

Цель работы: определить молекулярную массу полиамида химическим методом.

Реактивы: для определения *КЧ*: растворитель, 0,1 н. спиртовой или водный раствор KOH или NaOH , 1%-ный спиртовой раствор фенолфталеина.

Для определения *АЧ*: крезол, этанол-ректификат, 0,01 н. раствор KOH или NaOH , HCl , 1%-ный спиртовой раствор фенолфталеина.

Приборы и оборудование: для определения *КЧ*: бюретка, цилиндр мерный, колбы конические емкостью 100–150 мл.

Для определения *АЧ*: колбы конические емкостью 150 мл, фильтры Шотта № 2, чашка Петри, склянка с пришлифованной пробкой емкостью 25 мл, ступка фарфоровая, колбы конические с пришлифованными пробками из белого стекла емкостью 150 мл, пробирка с отводом, воронка.

Ход работы

Сплавленный полиамид измельчают и растворяют в колбе в 4–5-кратном количестве крезола (по весу) при нагревании на водяной

бане. В теплый раствор при перемешивании вводят небольшими порциями спирт. Периодически раствор подогревают на водяной бане до кипения спирта (это улучшает в дальнейшем фильтрование полиамида). Для осаждения применяют тройное по отношению к крезолу количество спирта. Затем содержимое колбы в течение 2, 3 ч охлаждают, полиамид отфильтровывают на фильтре Шотта, промывают спиртом до полного удаления крезола и сушат в вакуум-шкафу при 30–40 °C (при неполном удалении крезола полиамид во время сушки слипается в роговидные, не растирающиеся кусочки). Высушенный продукт растирают в ступке и просеивают через сито. Подготовленный для анализа полиамид хранят в склянке с пришлифованной пробкой.

Молекулярную массу по кислотному или аминному числу рассчитывают по формулам:

$$M = \frac{56,11 \cdot 1000}{\text{КЧ}}; \quad (1.23)$$

$$M = \frac{56,11 \cdot 1000}{\text{АЧ}}. \quad (1.24)$$

Для расчета молекулярной массы по аминным и кислотным концевым группам аминное число выражают в мг КОН/г. В этом случае молекулярная масса рассчитывается по формуле

$$M = \frac{56,11 \cdot 1000}{\text{КЧ} + \text{АЧ}}. \quad (1.25)$$

Задания

1. Определить кислотное число полиамида.
2. Установить аминное число полиамида.
3. Рассчитать молекулярные массы полиамида по кислотному, аминному числу и по формуле (1.25). Сравнить полученные значения.



Контрольные вопросы

1. Дайте определение терминам «мономер», «полимер», «олигомер», «макромолекула», «структурное звено».
2. Какими основными параметрами характеризуются макромолекулы?

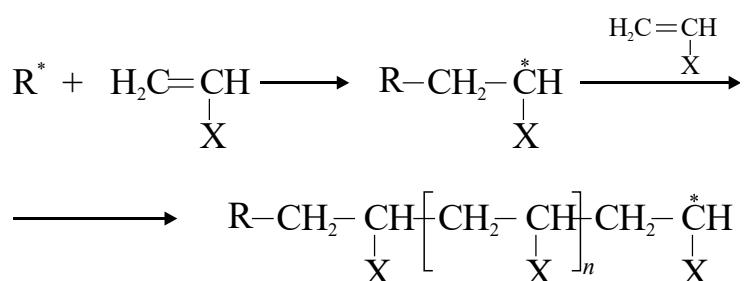
3. Перечислите методы определения молекулярной массы пленкообразующих веществ.
4. На чем основано определение молекулярной массы химическим методом?
5. Что такое кислотное число? Как оно рассчитывается?
6. Поясните термин гидроксильное число? Как оно определяется?
7. Дайте определение аминному числу. Как оно вычисляется?
8. Что ограничивает использование химических методов определения молекулярной массы?
9. На чем основывается определение молекулярной массы вискозиметрическим методом?
10. Дайте определение относительной вязкости.
11. Приведите определение удельной вязкости.
12. Что подразумевают под характеристической вязкостью?
13. Напишите уравнение Марка – Хувинка.

Раздел 2

ПРОЦЕССЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Синтез полимеров осуществляют реакциями полимеризации и поликонденсации.

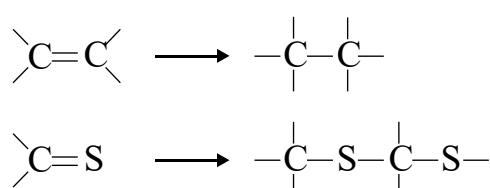
При **полимеризации** мономеров образуются макромолекулы в результате раскрытия ненасыщенных связей в алкенах или разрыва химических связей в циклических соединениях. В обоих случаях химический состав мономера и повторяющегося звена одинаков. Рост каждой макромолекулы происходит в результате последовательного присоединения молекул мономера к активному центру, локализованному на конце растущей цепи. При этом реакционный центр регенерируется в каждом акте роста. Применительно к непредельным мономерам процесс полимеризации можно выразить следующей схемой:

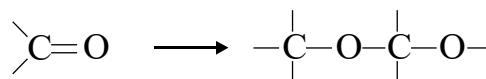


где R^* – радикал, анион, катион, комплекс; X – H, CH₃, Cl, CN и др.

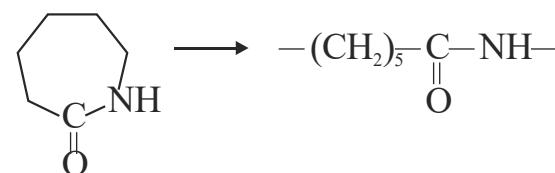
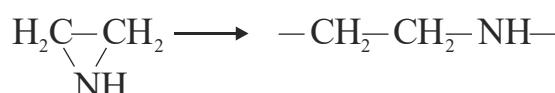
В зависимости от природы активного центра (R^\bullet , R^- , R^+) различают радикальную, анионную и катионную полимеризацию.

1. *Полимеризация с раскрытием кратных связей.* В реакциях этого типа способны вступать мономеры, содержащие кратные связи:





2. *Полимеризация с раскрытием цикла.* В реакции этого типа способны вступать мономеры, имеющие термодинамически неустойчивые циклы, обычно содержащие гетероатом.

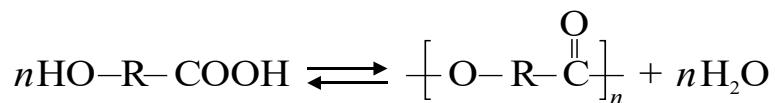


Поликонденсация – ступенчатый процесс образования полимеров из двух или более мономеров, содержащих две и более функциональные группы. Процесс сопровождается выделением низкомолекулярного вещества (H_2O , HCl , спирты и др.). Химический состав повторяющегося звена полимера не равен сумме составов молекул исходных мономеров. В общем виде поликонденсация представляется схемой



Как и в цепных процессах образования макромолекул, строение и реакционная способность мономеров для поликонденсационного метода синтеза полимеров играют решающую роль. Для образования

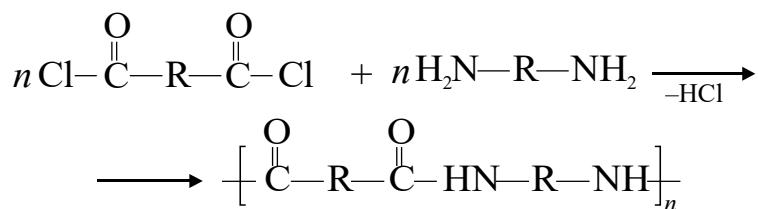
цепи из молекул мономеров необходимо, чтобы каждая молекула мономера прореагировала двумя реакционными центрами, например:



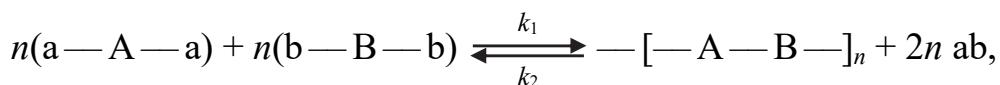
Реакционным центром называют активную часть (обычно один из атомов) молекулы, непосредственно участвующую в химическом взаимодействии. В результате взаимодействия реакционных центров образуется межзвенная связь.

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

Важной характеристикой мономеров является их функциональность – число реакционных центров (или функциональных групп) в одной молекуле. От значения функциональности зависит возможность образования линейных, разветвленных или трехмерных макромолекул. При поликонденсации бифункциональных мономеров образуются линейные цепи, например при взаимодействии дихлорангидридов дикарбоновых кислот и диаминов:



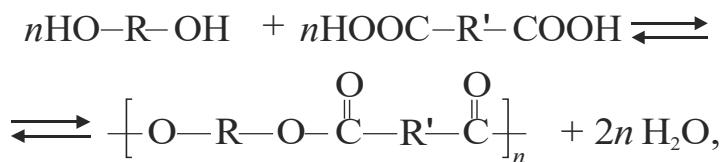
Как и любой химический процесс, поликонденсация, представленная в общем виде уравнением



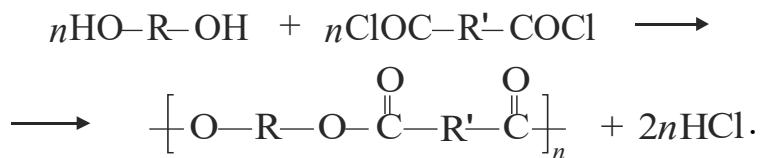
характеризуется определенными константами прямой и обратной реакций, а отношение этих констант представляет собой константу равновесия данной реакции:

$$K_{\text{равн}} = \frac{k_1}{k_2}. \quad (2.1)$$

В принципе, поликонденсация может быть как обратимой:



так и необратимой



Иногда обратимые реакции называют равновесными, а необратимые – неравновесными, однако термины «равновесный» и «неравновесный» целесообразнее относить к состояниям (положению равновесия), а не к процессам.

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

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

Лабораторная работа № 5

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА БЛОЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСВИИ ИНИЦИATORA

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. В связи с этим 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 °С. Вещество является сильным окислителем и бурно реагирует с горючими материалами и восстановителями. При попадании на кожу и слизистые оболочки вызывает ожоги.

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

Реактивы: метилметакрилат – 10 г, пероксид бензоила – 0,05 г.

Приборы и 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.

Ход работы

Указанное количество пероксида бензоила растворяют в метилметакрилате. Полученным раствором с помощью шприца заполняют ампулы из тугоплавкого стекла не более чем на 3/4 объема. Заполненные ампулы составляют в стакан на 250 мл.

Запаивают ампулы с помощью газовой горелки и составляют во второй стакан на 250 мл. *При запаивании ампул необходимо соблюдать правила техники безопасности.*

Проверяют герметичность ампул, после чего их помещают в водяной термостат. Полимеризацию в термостате проводят при температуре 70–80 °С в течение 2–3 ч.

Извлекают ампулы из термостата и после их охлаждения вскрывают. *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 вводят пигмент.

Задание

Написать схемы реакций элементарных стадий процесса ради-
кальной полимеризации метилметакрилата, инициируемого перок-
сидом бензоила.

Лабораторная работа № 6

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ПОЛУЧЕНИЯ СОПОЛИМЕРА МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА СО СТИРОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ ПЕРСУЛЬФАТА АММОНИЯ

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.

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

Реактивы: метилметакрилат, стирол, персульфат аммония, вода дистиллированная.

Приборы и оборудование: трехгорлая колба емкостью 0,5 л, снабженная механической мешалкой с гидравлическим затвором, термометром и обратным холодильником; 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.

Ход работы

Растворяют 0,5 г персульфат аммония в 100 г воды и помещают в трехгорлую колбу 1 вместимостью 0,5 л, снабженную мешалкой с гидравлическим затвором 4, обратным холодильником 2 и термометром 3 (рис. 2.1).

Вносят 15 г метилметакрилата и 15 г стирола, включают мешалку, пускают воду в холодильник и нагревают смесь на водяной бане при температуре 80 °С. Через некоторое время содержимое колбы эмульгируется, приобретая молочно-белый цвет. Нагревание при указанной температуре продолжают в течение 4–5 ч, после чего в колбу добавляют 10–15 мл концентрированной соляной кислоты и продолжают перемешивание при нагревании до полной коагуляции сополимера. Полученный порошкообразный продукт частями отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают несколько раз водой до нейтральной реакции промывных вод, высушивают при температуре 40–50 °С и взвешивают.

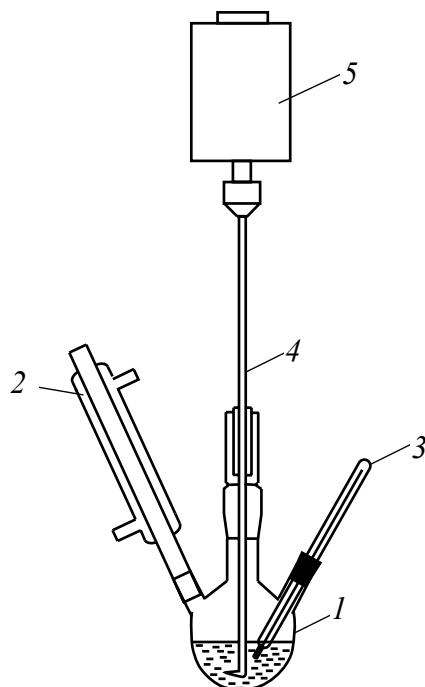


Рис. 2.1. Схема лабораторной установки:
 1 – колба; 2 – обратный холодильник;
 3 – термометр; 4 – мешалка; 5 – электродвигатель

Для образца полимера определяют эфирное число и по нему рассчитывают состав сополимера, для которого эфирное число является одной из важнейших характеристик.

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

В две конические колбы емкостью 100 мл помещают 0,2–0,5 г исследуемого вещества, добавляют пипеткой по 12 мл 0,5 н. спиртового раствора KOH. В третью колбу наливают такое же количество раствора (контрольный опыт). К колбам присоединяют обратные холодильники. Колбы нагревают на водяной бане в течение 3 ч. По истечении указанного срока содержимое колбы, не охлаждая, оттитровывают 0,5 н. раствором HCl в присутствии фенолфталеина до исчезновения розовой окраски.

Эфирное число рассчитывают по формуле

$$\text{ЭЧ} = \frac{(a - b) \cdot T \cdot 100}{g}, \quad (2.2)$$

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 KOH; g – навеска полимера, г.

Задания

1. Определить и проанализировать эфирное число полученного продукта.
2. Написать механизм сополимеризации стирола и метилметакрилата.

Лабораторная работа № 7

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ БЛОЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

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

Реактивы: стирол перегнанный, раствор BrI, 1%-ный раствор крахмала, пероксид бензоила, 0,1 н. раствор тиосульфата натрия, 10%-ный раствор иодистого калия.

Приборы и оборудование: ампулы – 3 шт., шприц медицинский, термостат, спиртовка, штатив для пробирок, коническая колба с притертой пробкой – 2 шт.

Ход работы

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

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

Присоединение галоида к стиролу протекает по реакции



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



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

Раствор BrI приготавливают следующим образом: 6,5 г измельченного иода помещают в мерную колбу вместимостью 1 л, прибавляют сначала небольшое количество ледяной уксусной кислоты и 8 г брома, а затем доливают ледяную уксусную кислоту до метки. Содержимое колбы взбалтывают до полного растворения иода.

Приготавливают 10%-ный водный раствор иодистого калия, 0,1 н. раствор тиосульфата натрия и 1%-ный раствор крахмала. В коническую колбу с притертой пробкой помещают точную навеску полимера – 0,5 г, растворяют в 10 мл хлороформа и добавляют точно 30 мл приготовленного раствора BrI.

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

По истечении указанного времени в колбы добавляют по 20 мл 10%-ного раствора иодистого калия, по 100 мл дистиллированной воды, 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 ведут титрование в контрольном опыте.

Содержание стирола $X, \%$, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(a - b) \cdot k \cdot 0,0052 \cdot 100}{g}, \quad (2.3)$$

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

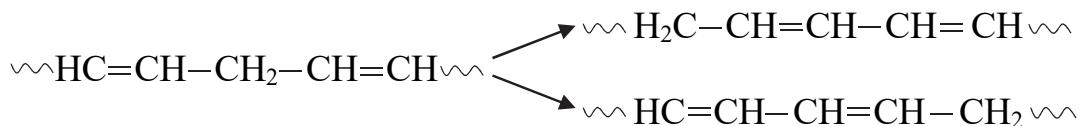
Задания

1. Построить график, характеризующий зависимость глубины превращения мономера от продолжительности полимеризации.
2. Описать уравнениями химических реакций механизм получения полистирола полимеризацией в масце.

Лабораторная работа № 8

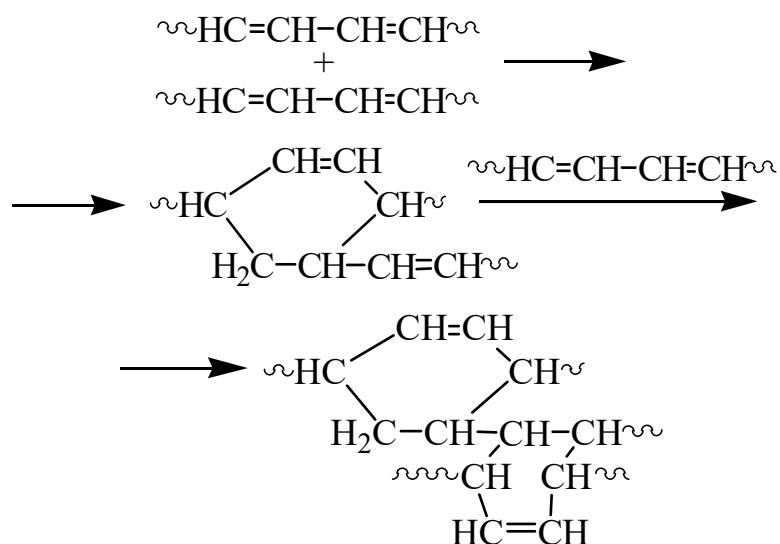
ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

С технологической точки зрения полимеризация масел заключается в их термообработке в интервале температур 250–300 °C в присутствии оксидов или органорасторимых солей металлов переменной валентности (сиккативов) в условиях ограниченного или практически полного отсутствия кислорода воздуха. Основными процессами, протекающими в этих условиях, являются изомеризация или полимеризация. Изомеризация двойных связей жирно-кислотных остатков протекает по радикальному механизму:

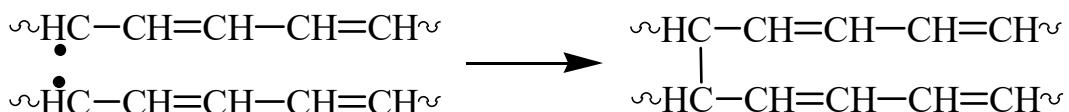


Полученные фрагменты с сопряженными двойными связями участвуют в образовании димеров и тримеров по следующим механизмам:

– диеновый синтез (реакция Дильса – Альдера):



– рекомбинация свободных радикалов:



Способность масел к отверждению повышается в результате увеличения молекулярной массы и вязкости продуктов. Слабополимеризованные растительные масла (до вязкости 25–30 с по ВЗ-4) идут на приготовление натуральных олиф. Высокополимеризованные растительные масла (до вязкости 800–1200 с по ВЗ-4) используются в уплотнительных олифах.

Цель работы: изучить процесс полимеризации растительных масел.

Реактивы: образец масла (льняное, подсолнечное, конопляное и др.), катализатор (оксиды свинца, кальция или цинка, нафтенат аммония, резинат кальция и др.).

Приборы и оборудование: трехгорлая колба, термометр, мешалка с электродвигателем, колбонагреватель, лабораторные весы.

Ход работы

В реакционную колбу загружают масло и медленно нагревают при работающей мешалке. При 140–150 °С нагревание замедляют, чтобы избежать сильного вспенивания масла. Затем добавляют катализатор в количестве 1–2% от массы масла, температуру

доводят до 270–300 °С и выдерживают масло при этой температуре в течение 3–4 ч. По истечении указанного времени масло охлаждают.

Процесс полимеризации желательно проводить в условиях, предохраняющих масло от окисления: в атмосфере инертного газа или под вакуумом. В последнем случае масло помещают в прибор для перегонки под вакуумом, создают необходимое остаточное давление (150–300 мм рт. ст.), нагревают масло до 340–350 °С и проводят полимеризацию в течение 15–30 мин. Затем нагрев прекращают, масло охлаждают до комнатной температуры и снимают вакуум.

Задания

1. Написать схему химических реакций процесса полимеризации растительных масел. Пояснить стадии цепного процесса (зарождение, рост и обрыв цепи). Объяснить, в силу каких реакций образуются новые связи (С–О–С, С–О–О–С, С–С) и новые функциональные группы (–ОН, –СООН, –ООН, –СОН и др.).

2. Определить показатели полимеризованного масла: вязкость, цвет, иодное число, кислотное число, число омыления и сравнить с исходным маслом; объяснить, в результате каких процессов эти характеристики изменяются.

Лабораторная работа № 9

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИКИ И ГЛУБИНЫ ПРОЦЕССА ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПОЛИЭФИРНЫХ СМОЛ ЛИНЕЙНОГО СТРОЕНИЯ

По мере течения процесса поликонденсации дикарбоновых кислот и гликолей кислотное число реакционной смеси падает, а количество выделяющейся при поликонденсации воды увеличивается. Определение кислотного числа на различных стадиях поликонденсации и измерение объема выделившейся воды дает возможность проследить за кинетикой процесса.

Теоретическое кислотное число (или начальное кислотное число) исходной реакционной смеси рассчитывают из соотношения компонентов и их молекулярного веса:

$$K\text{Ч}_{\text{теор}} = \frac{2 \cdot 56,11 \cdot 1000}{M_{\Sigma}}, \quad (2.4)$$

где M_{Σ} – суммарная молекулярная масса исходной смеси.

Количество выделившейся в процессе поликонденсации воды можно замерить с помощью ловушки Дина – Старка. Если вода не улавливается, то ее количество можно рассчитать, зная теоретическое кислотное число и кислотное число полученного полиэфира.

Из уравнения реакции следует, что на 1 моль ангидрида дикарбоновой кислоты, вступившего в реакцию поликонденсации, выделяется 1 моль воды, а на 1 моль дикарбоновой кислоты выделяется 2 моль воды. Тогда количество воды X , выделившейся в процессе получения полиэфира с определенным кислотным числом ($K\text{Ч}_{\text{эф}}$), будет равно:

$$X = \left(1 - \frac{K\text{Ч}_{\text{эф}}}{K\text{Ч}_{\text{теор}}}\right) \cdot 18 \cdot n; \quad (2.5)$$

$$X = \left(1 - \frac{K\text{Ч}_{\text{эф}}}{K\text{Ч}_{\text{теор}}}\right) \cdot 18 \cdot n \cdot 2 \cdot m,$$

где n – число молей ангидрида дикарбоновой кислоты; m – число молей дикарбоновой кислоты.

Выход полиэфира (N) можно определить, как прямым взвешиванием (взвесив колбу с полученным полиэфиром и пустую колбу), так и по разности загрузки компонентов и количества выделившейся воды (количество воды замеряют или рассчитывают).

Пример 1. Зная состав реакционной смеси: 1 моль этиленгликоля, 0,4 моль фталевого ангидрида и 0,6 моль малеинового ангидрида, определить суммарную молекулярную массу и теоретическое кислотное число этой смеси. Рассчитать количество выделившейся воды и выход полиэфира ($K\text{Ч}_{\text{эф}} = 140$).

$$M_{\Sigma} = 62 + 148 \cdot 0,4 + 98 \cdot 0,6 = 180 \text{ г};$$

$$K\text{Ч}_{\text{теор}} = (2 \cdot 56,11 \cdot 1000) / 180 = 625;$$

$$X = (1 - 140 / 625) \cdot 18 \cdot 1 = 14 \text{ г};$$

$$N = 180 - 14 = 166 \text{ г.}$$

Пример 2. Определить суммарную молекулярную массу и теоретическое кислотное число реакционной смеси, а также рассчитать количество выделившейся воды и выход полиэфира ($\text{КЧ}_{\text{эф}} = 140$) для следующей смеси: 1 моль этиленгликоля, 0,4 моль малеинового ангидрида, 0,3 моль фталевого ангидрида и 0,3 моль adipиновой кислоты.

$$M_{\Sigma} = 62 + 148 \cdot 0,3 + 98 \cdot 0,4 + 146 \cdot 0,3 = 189,4 \text{ г};$$

$$\text{КЧ}_{\text{теор}} = (2 \cdot 56,11 \cdot 1000) / 189,4 = 596.$$

При полном завершении реакции поликонденсации должно выделяться $0,4 \cdot 1 + 0,3 \cdot 1 + 0,3 \cdot 2 = 1,3$ моль воды.

$$X = (1 - 140 / 596) \cdot 18 \cdot 1,3 = 17,9 \text{ г};$$

$$N = 189,4 - 17,9 = 171,5 \text{ г.}$$

При расчете теоретического кислотного числа в знаменатель следует ставить суммарную молекулярную массу реакционной смеси, соответствующую рецептуре, в которую входит 1 моль кислотных реагентов. Если в знаменатель ставится суммарная молекулярная масса загружаемой реакционной смеси, в которой содержание кислотных реагентов больше или меньше, чем 1 моль, то в числитель следует внести соответствующий коэффициент. Так, если загружается в сумме 1,5 моль кислотных реагентов, то в числитель следует ввести коэффициент 1,5; если загружается 0,35 моль, то 0,35.

Так как поликонденсация проводится при высокой температуре, возможны потери гликоля (особенно в случае синтеза с подачей инертного газа). Поэтому в реакционную смесь его следует вводить в некотором избытке.

Поликонденсацию лучше проводить в атмосфере азота или углекислого газа. Для поликонденсации применяют 0,3–0,5 мольного избытка гликоля, количество остальных реагентов рассчитывают на основании заданной рецептуры.

Цель работы: изучить процесс поликонденсации при получении полиэфирных смол линейного строения.

Реактивы: гликоль, кислота, ангидрид, 100 мл спиртобензольной смеси (1 : 1), 0,1 н. спиртовой раствор KOH, индикатор.

Приборы и оборудование: трехгорлая колба, термометр, мешалка с электродвигателем, ловушка Дина – Старка, обратный холодильник, колбы конические емкостью 25 мл, цилиндр мерный емкостью 25 мл, бюретка, лабораторные весы.

Ход работы

В табл. 2.1 представлены рецептуры для получения полиэфирных смол линейного строения.

Таблица 2.1

Рецептуры для получения полиэфирных смол линейного строения, моль

Компоненты	Номер рецептуры												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Адипиновая кислота	1,00	1,00	—	—	—	—	0,05	0,10	—	—	—	—	—
Себациновая кислота	—	—	1,00	1,00	—	—	0,95	0,90	0,95	0,90	0,85	0,80	—
Фталевый ангидрид	—	—	—	—	1,00	1,00	—	—	0,05	0,10	0,15	0,20	0,10
Этиленгликоль	1,10	—	1,10	—	1,10	—	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10
Диэтиленгликоль	—	1,05	—	1,05	—	1,05	—	—	—	—	—	—	—

В реакционную колбу загружают ангидрид, кислоту и гликоль, после сборки прибора содержимое колбы постепенно (в течение 35–40 мин) при перемешивании нагревают до 185–195 °С и проводят поликонденсацию при этой температуре. В случае проведения поликонденсации в среде инертного газа (азот или углекислый газ) последний, после того как температура достигнет 100 °С, начинают подавать в реакционную колбу через промежуточную склянку с гликолем со скоростью 2–3 пузырька в секунду через трубку, почти доходящую до поверхности реакционной смеси.

Для определения кинетики процесса поликонденсации через каждые 30 мин после получения однородной смеси в предварительно взвешенные колбы отбирают пробы (0,3–0,4 г с точностью до 0,0002 г), в которых определяют кислотное число. Поликонденсацию прекращают, когда кислотное число смеси достигает 30–40. Одновременно с отбором проб отмечают количество воды, выделившееся в ловушке Дина – Старка. По полученным значениям кислотного числа рассчитывают молекулярный вес и количество выделившейся воды. Разогретую смолу выливают из колбы в емкость и после охлаждения анализируют.

Задания

1. Рассчитать массу реагентов в соответствии с заданной рецептурой (табл. 2.1), исходя из 0,3–0,4-мольного избытка гликоля.

2. Написать схему реакции поликонденсации.
3. Снять кинетику процесса поликонденсации.
4. Определить выход полиэфира (в граммах и массовых процентах) по результатам взвешивания и по кислотному числу.
5. Построить кривые зависимости кислотного числа, молекулярной массы и количества выделившейся воды от продолжительности поликонденсации.

Лабораторная работа № 10

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИКИ И ГЛУБИНЫ ПРОЦЕССА ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПОЛИЭФИРНЫХ СМОЛ РАЗВЕТВЛЕННОГО СТРОЕНИЯ

Цель работы: изучить процесс поликонденсации при получении полиэфирных смол разветвленного строения.

Реактивы: 1 моль адипиновой кислоты, 1 моль пентаэритрита, 100 мл спирто-бензольной смеси (1 : 1), 0,1 н. спиртовой раствор KOH, индикатор.

Приборы и оборудование: трехгорлая колба, термометр, мешалка с электродвигателем, ловушка Дина – Старка, обратный ходильник, колбы конические емкостью 25 мл, цилиндр мерный емкостью 25 мл, бюретка, лабораторные весы.

Ход работы

В реакционную колбу загружают кислоту и спирт, после сборки прибора содержимое колбы постепенно (в течение 35–40 мин) при перемешивании нагревают до 170–175 °C и проводят поликонденсацию при этой температуре.

Для определения кинетики процесса поликонденсации через 10, 20, 30, 40 и 60 мин после сплавления мономеров в предварительно взвешенные колбы отбирают пробы (0,3–0,4 г с точностью до 0,0002 г), в которых определяют кислотное число. Поликонденсацию прекращают, когда кислотное число смеси достигнет 30–40. Одновременно с отбором проб отмечают количество воды, которое

выделилось в ловушке Дина – Старка. По полученным значениям кислотного числа рассчитывают молекулярный вес и количество выделившейся воды.

Разогретую смолу выливают из колбы в емкость и после охлаждения анализируют (определяют конечное кислотное число).

Задания

1. Рассчитать массу реагентов в соответствии с заданной рецептурой, исходя из 0,3–0,4-мольного избытка гликоля.
2. Написать схему реакции поликонденсации.
3. Снять кинетику процесса поликонденсации.
4. Определить выход полиэфира в граммах и массовых процентах по результатам взвешивания и по кислотному числу.
5. Построить кривые зависимости кислотного числа, молекулярной массы и количества выделившейся воды от продолжительности поликонденсации.



Контрольные вопросы

1. По каким реакциям осуществляется синтез полимеров?
2. Дайте определение каждой реакции синтеза полимера.
3. Назовите типы полимеризации в зависимости от природы активного центра.
4. Назовите мономеры, способные вступать в реакции полимеризации.
5. Назовите мономеры, способные вступать в реакции поликонденсации.
6. Назовите мономеры, на основе которых можно получить пленкообразующее линейного и разветвленного строения.
7. Какими показателями контролируется процесс полимеризации растительного масла?
8. Дайте определение термину функциональная группа.
9. Назовите основные стадии процесса поликонденсации.
10. Какой мономер берется в избытке при проведении процесса поликонденсации и почему?
11. Какими приемами сдвигается равновесие реакции в сторону получения полимера?

Раздел 3

РАСТВОРИМОСТЬ ПОЛИМЕРОВ. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ С ПОЛИМЕРАМИ. РАСТВОРЫ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Растворимость полимеров и их взаимодействие с растворителями являются ключевыми аспектами, определяющими возможность применения полимерных материалов в различных областях науки и техники. Полимерные растворы широко используются в производстве покрытий, клеев, композитов, мембран, волокон, пленок и других продуктов. Понимание механизмов растворения полимеров, их структурных особенностей и физико-химических свойств растворителей позволяет целенаправленно управлять процессами формирования растворов и создания материалов с заданными характеристиками.

Растворимость полимера определяется его способностью образовывать термодинамически устойчивые системы с растворителем. В отличие от низкомолекулярных веществ полимеры характеризуются высокой молекулярной массой и сложной пространственной структурой, что существенно влияет на их растворение. Процесс растворения полимера включает несколько этапов.

Набухание, при котором молекулы растворителя проникают в объем полимера, раздвигая его цепи.

Диспергирование, когда происходит постепенное разделение полимерных цепей и их равномерное распределение в растворителе.

Стабилизация, в процессе которой образуется гомогенный раствор, где полимерные цепи находятся в состоянии термодинамического равновесия с растворителем.

Растворимость полимера зависит от природы как самого полимера, так и растворителя. Она определяется следующими факторами:

- **полярность**: согласно правилу «подобное растворяется в подобном», полярные полимеры лучше растворяются в полярных растворителях, а неполярные – в неполярных;

- способность к образованию водородных связей: наличие функциональных групп, способных к образованию водородных связей, может значительно влиять на растворимость;
- молекулярная масса: с увеличением молекулярной массы полимера снижается его растворимость из-за усложнения диспергирования длинных цепей;
- кристалличность: аморфные полимеры растворяются легче, чем кристаллические, так как в последних межмолекулярные взаимодействия более прочные.

Взаимодействие между полимером и растворителем обусловлено межмолекулярными силами: ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, водородными связями, ион-дипольными и другими типами связей. Для оценки совместимости полимера и растворителя часто используется параметр растворимости δ (дельта), предложенный Гансом Гильдебрандом. Этот параметр характеризует энергию когезии вещества и выражается в единицах объема. Чем ближе значения δ для полимера и растворителя, тем выше вероятность их совместимости.

Кроме того, важным фактором является энтропийный вклад в процесс растворения. При растворении полимера происходит увеличение беспорядка (энтропии) системы, что способствует термодинамической выгодности процесса. Однако высокая вязкость полимерных растворов и сложность диспергирования цепей могут ограничивать этот эффект.

На растворимость олигомеров и полимеров влияют следующие факторы:

- 1) химическая природа олигомера: полярные олигомеры лучше растворяются в полярных растворителях (например, спирты, ацетон). Неполярные олигомеры лучше растворяются в неполярных растворителях (например, углеводороды);
- 2) структура молекул: линейные полимеры обычно легче растворяются, чем разветвленные или сшитые. Высокая молекулярная масса снижает растворимость;
- 3) температура: при повышении температуры увеличивается подвижность молекул, что может способствовать растворению;
- 4) вязкость растворителя: растворители с низкой вязкостью лучше проникают в полимерную матрицу;
- 5) наличие функциональных групп: гидроксильные, карбонильные и другие полярные группы могут усиливать взаимодействие с растворителем.

Понимание взаимодействия между полимерами и растворителями является важным аспектом для прогнозирования их совместимости и успешного применения в различных технологических процессах. Однако несмотря на удобство использования параметра растворимости Гильдебранда, он не учитывает многокомпонентную природу межмолекулярных взаимодействий, таких как дисперсионные силы, полярные взаимодействия и водородные связи, что может привести к неточностям при оценке совместимости сложных систем.

Для преодоления этих ограничений Чарльз Хансен предложил более детализированную модель, известную как трехмерная концепция параметра растворимости. В рамках этой модели общий параметр растворимости разделяется на три независимых компонента, каждый из которых отвечает за определенный тип межмолекулярных взаимодействий: δ_d – дисперсионный компонент, связанный с ван-дер-ваальсовыми силами; δ_p – полярный компонент, учитывающий взаимодействия между диполями; δ_h – водородный компонент, отражающий способность к образованию водородных связей.

Такая декомпозиция позволяет более точно описать природу взаимодействий между полимером и растворителем, а также предсказать их совместимость. Трехмерная модель Хансена нашла широкое применение в практике подбора растворителей для полимеров, разработки новых материалов и оптимизации технологических процессов. Она особенно полезна для анализа сложных систем, где одномерный параметр растворимости оказывается недостаточным для точного описания поведения веществ.

Хансеном предложена трехмерная концепция параметра растворимости, в которой типы взаимодействия между растворителем и пленкообразующим веществом (дисперсионное, полярное и за счет водородных связей) представлены в единой форме как компонент общего параметра растворимости δ ($(\text{МДж}/\text{м}^3)^{1/2}$), т. е. в виде трех параметров растворимости, характеризующих каждый тип взаимодействия и выражющихся в одинаковых единицах:

$$\delta = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_a^2}; \quad (3.1)$$

$$\delta_a = \sqrt{\delta_p^2 + \delta_h^2}, \quad (3.2)$$

где δ_d , δ_p , δ_h – параметры растворимости, соответствующие дисперсионному и полярному взаимодействию и взаимодействию за счет водородных связей; δ_a – ассоциативный параметр растворимости.

Для оценки растворимости пленкообразователей в различных растворителях на практике сравнивают их параметры растворимости. При достаточно малой разнице этих величин полимер должен растворяться в данном растворителе. Трехмерная концепция параметра растворимости Хансена позволяет не только количественно оценить совместимость полимеров и растворителей, но и визуализировать эту совместимость в виде геометрической модели. Предложенное Хансеном представление области растворимости в виде сферы с радиусом R_0 дает наглядный способ анализа взаимодействий. В рамках этой модели, если точка, соответствующая параметрам растворимости растворителя (δ_d , δ_p , δ_h), попадает внутрь сферы растворимости полимера, то растворитель считается подходящим для данного полимера.

Исходя из этого, полимер должен растворяться в данном растворителе в том случае, если $R_0 > R_A$:

$$R_A = \sqrt{4 \cdot (\delta_{d,2} - \delta_{d,1})^2 + (\delta_{p,2} - \delta_{p,1})^2 + (\delta_{h,2} - \delta_{h,1})^2}, \quad (3.3)$$

где R_A – расстояние от центра растворимости полимера до координат параметра растворимости растворителей; индексы 1 и 2 относятся к растворителю и полимеру соответственно.

Хансен отмечает, что отклонения в ту или иную сторону от этого правила незначительные (около 2,5%).

С учетом теории растворимости полимеров по Гильдебранду – Смоллу растворение пленкообразователя в растворителе может не произойти, если $|\delta_p - \delta_n| > 4,1 \text{ (МДж/м}^3\text{)}^{1/2}$, где δ_p и δ_n – параметры растворимости растворителя и полимера соответственно.

На практике очень редко используются индивидуальные растворители. Это обусловлено как экономическими соображениями, так и технологическими требованиями.

Для расчета параметра растворимости смеси растворителей применяется следующая формула:

$$\delta_{cm} = \frac{x_1 V_1 \delta_1 + x_2 V_2 \delta_2 + \dots + x_i V_i \delta_i}{x_1 V_1 + x_2 V_2 + \dots + x_i V_i}, \quad (3.4)$$

где x_i – мольные (или молярные) доли компонентов; V_i – мольные объемы компонентов; δ_i – параметры растворимости компонентов.

$$x_i = \frac{c_i / M_i}{c_1 / M_1 + c_2 / M_2 + \dots + c_i / M_i}, \quad (3.5)$$

где c_i – концентрация компонента, % масс.

Таким образом, трехмерная концепция Хансена предоставляет мощный инструмент для прогнозирования растворимости полимеров, выбора подходящих растворителей или их смесей. Она учитывает сложную природу межмолекулярных взаимодействий и позволяет учитывать все ключевые типы взаимодействий: дисперсионные, полярные и водородные. Это делает модель Хансена полезной в современной химии полимеров, технологии покрытий и других областях, где требуется точное понимание процессов растворения и совместимости веществ.

Лабораторная работа № 11

ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО СРОДСТВА ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛЯ И РАСТВОРИТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ

Термодинамическое сродство – это мера совместимости веществ, которая определяется их взаимодействием на молекулярном уровне. В случае пленкообразователя и растворителя сродство зависит от полярности, дипольных моментов, водородных связей и других факторов.

Растворители подразделяются на полярные (например, вода, этанол), неполярные (например, гексан, толуол), смешанные по свойствам (например, ацетон).

Пленкообразователь (полимер) растворяется только в тех растворителях, которые имеют схожую химическую природу. Это объясняется правилом «подобное растворяется в подобном». Для оценки сродства используются экспериментальные методы, такие как наблюдение за растворением или изменением внешнего вида системы.

Цель работы: определить термодинамическое сродство между пленкообразователем и растворителями различной химической природы на основе визуального анализа их взаимодействия; изучить влияние полярности растворителей на способность растворять пленкообразователь.

Реактивы: полистирол, поливиниловый спирт, эпоксидированная смола, вода, этиловый спирт, ацетон, гексан, толуол.

Приборы и оборудование: весы, мерный цилиндр, пробирки, стеклянные палочки.

Ход работы

Взвешивают небольшое количество указанного преподавателем полимера на весах, разделив его на равные части и поместив в пробирки. В каждую пробирку добавляют по 10 мл одного из растворителей (вода, спирт, ацетон, гексан, толуол). Перемешивают содержимое каждой пробирки стеклянной палочкой и наблюдают за изменениями в течение 15–20 мин. Записывают, что происходит с пленкообразователем: полностью растворяется, частично растворяется, не растворяется, образует осадок или мутную суспензию.

Проводят визуальную оценку прозрачности раствора. Отмечают наличие осадка, расслоения или других изменений. Делают вывод о степени совместимости пленкообразователя с каждым растворителем.

Данные о растворителе, характере взаимодействия (растворение / нерастворение), а также визуальные наблюдения, записывают в созданную таблицу.

Задания

1. Определить, какой растворитель лучше всего растворяет выбранный пленкообразователь. Объяснить, почему.
2. Проанализировать, как полярность растворителя влияет на его способность растворять пленкообразователь.
3. Составить диаграмму, показывающую степень растворения пленкообразователя в каждом растворителе.
4. Предложить, какой растворитель можно использовать для создания раствора с высокой концентрацией пленкообразователя.

Лабораторная работа № 12

РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ РАСТВОРИМОСТИ ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ

Растворимость полимеров определяется их химической структурой, молекулярной массой и природой растворителя. Для оценки растворимости используется концепция параметра растворимости

Гильдбранда δ , который характеризует энергию когезии вещества. Полимеры хорошо растворяются в тех растворителях, параметр растворимости которых близок к параметру растворимости самого полимера. Для практических целей используют эмпирические данные о параметрах растворимости различных веществ. Если параметры растворимости полимера и растворителя близки, то растворение происходит легко.

Цель работы: определить параметры растворимости пленкообразователей различной химической природы в различных растворителях, научиться рассчитывать растворимость на основе экспериментальных данных и оценивать влияние химической структуры полимера на его способность растворяться.

Реактивы: поливиниловый спирт, полистирол, полиэтилен, вода, этиловый спирт, ацетон, толуол.

Приборы и оборудование: весы аналитические, бюксы стеклянные, стеклянные палочки для перемешивания, мерные цилиндры, эксикатор для сушки образцов.

Ход работы

Взвешивают навески каждого полимера массой 0,5 г с точностью до 0,001 г и помещают каждую из них в отдельную бюксу. Попередно добавляют 10 мл каждого растворителя (вода, этиловый спирт, ацетон, толуол) в бюксы с полимерами. Перемешивают содержимое бюкса стеклянной палочкой в течение 5 мин. Наблюдают за процессом растворения и отмечают, произошло полное либо частичное растворение полимера или полимер остался нерастворимым. По результатам наблюдений заполняют табл. 3.1. Используя справочные данные, указывают параметры растворимости δ для каждого растворителя и полимера (прил. 2, 3).

Таблица 3.1
Результаты наблюдений за растворимостью пленкообразователей

Полимер	Растворитель	Результат (растворился, частично растворился, не растворился)	Параметр растворимости δ , (МДж/м ³) ^{1/2}
Поливиниловый спирт	Вода		
	Этиловый спирт		
	Ацетон		
	Толуол		

Окончание табл. 3.1

Полимер	Растворитель	Результат (растворился, частично растворился, не растворился)	Параметр растворимости δ , (МДж/м ³) ^{1/2}
Полистирол	Вода		
	Этиловый спирт		
	Ацетон		
	Толуол		
Полиэтилен	Вода		
	Этиловый спирт		
	Ацетон		
	Толуол		

Задания

- Сравнить параметры растворимости полимеров и растворителей.
- Оценить, насколько близки значения δ для случаев, когда растворение произошло.
- Сделать вывод о влиянии химической природы полимера на его растворимость.

Лабораторная работа № 13

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СКОРОСТЬ НАБУХАНИЯ ПОЛИМЕРА

Скорость растворения веществ друг в друге определяется скоростью взаимной диффузии. Растворение полимеров обычно проходит очень медленно. Медленность установления равновесия в системе полимер – растворитель обуславливает существование явления, характерного только для полимеров, – набухания.

Набухание – это поглощение полимером низкомолекулярной жидкости или ее пара, сопровождающееся увеличением объема полимера и изменением конформации его макромолекул.

Коэффициенты диффузии макромолекул полимера и молекул растворителя различаются в тысячи раз. Поэтому при соприкосновении полимера с низкомолекулярным растворителем молекулы жидкости быстро проникают в фазу полимера, а огромные макромолекулы за это время не успевают перейти в фазу растворителя, т. е. прежде чем

раствориться, полимер набухает. Следовательно, набухание – это одностороннее смешение, при котором полимер играет роль растворителя, а вещество, в котором он набухает – растворенного вещества.

Различают ограниченное и неограниченное набухание. Неограниченное набухание – это набухание, самопроизвольно переходящее в растворение. Оно аналогично неограниченному смешению жидкостей, например воды и этилового спирта. Так, неограниченно набухает каучук в бензине (образуется резиновый клей).

При ограниченном набухании самопроизвольное растворение полимера не происходит, т. е. макромолекулы полностью не отделяются друг от друга. Образуются две существующие фазы: раствор низкомолекулярной жидкости в полимере и чистая низкомолекулярная жидкость (если полимер совсем не растворяется) или разбавленный раствор полимера в жидкости. Эти фазы отделены друг от друга явно видимой поверхностью раздела и находятся в равновесии.

Следует различать ограниченное набухание полимеров линейного и сетчатого строения. Для линейных полимеров этот процесс аналогичен ограниченному смешению жидкостей: при определенных условиях (температура, концентрация компонентов) набухание ограниченное, но при изменении условий оно может стать неограниченным. Например, желатин при комнатной температуре ограниченно набухает в воде, а при нагревании до 35 °С растворяется неограниченно.

Если в полимере имеется пространственная сетка, образованная химическими связями, то макромолекулы не могут быть разделены (без деструкции) друг от друга. Поэтому сетчатые полимеры могут набухать лишь ограниченно, образуя студни и гели. Состояние набухшего полимера характеризуют степенью набухания α :

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0}, \quad (3.6)$$

где m – масса набухшего полимера, г; m_0 – масса полимера до набухания, г.

Следовательно, α численно равна массе жидкости, поглощенной 1 г полимера. Для определения степени набухания необходимо измерить массу жидкости g , поглощенную полимером массой m_0 :

$$\alpha = \frac{g}{m_0} \cdot 100\%, \quad (3.7)$$

где g – масса жидкости, поглощенная полимером, г.

В процессе набухания степень набухания изменяется во времени. При ограниченном набухании α достигает предельного значения и далее не изменяется. Максимальная или равновесная степень набухания α_∞ определяется природой полимера и растворителя (сродством между ними) и частотой пространственной сетки полимера (если она имеется).

Цель работы: освоить навыки измерения скорости и степени набухания полимера в различных растворителях.

Реактивы: полимеры (полиэтилен, поливиниловый спирт, эпоксидная смола, каучук), растворители (вода, этанол, ацетон, ксилол, бензол).

Приборы и оборудование: аналитические весы для точного взвешивания навесок полимера и образцов после набухания, бюксы для размещения навесок полимера и растворителя, пинцет для извлечения образцов из бюкса, ветошь (или фильтровальная бумага) для удаления излишков растворителя с поверхности образцов, секундомер или часы с секундной стрелкой для контроля времени измерений, мерный цилиндр для отмеривания объема растворителя.

Ход работы

Навески полимера (по 3 шт. для каждого растворителя) взвешивают на аналитических весах, значение массы m_0 заносят в табл. 3.2.

Таблица 3.2
Результаты измерений скорости набухания полимера

Продолжительность набухания t , мин	m_0 , г			m , г			g , г			α , %			$\alpha_{ср}$, %
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	
5													
10													
...													
180													

Помещают навески в бюксы и приливают растворитель в количестве, достаточном для полного погружения образцов полимера. Через промежутки времени 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 мин измеряют массу m образцов. Для этого пинцетом

извлекают образец из бюкса, насухо вытирают ветошью и помещают на аналитические весы. Значения массы m вносят в табл. 3.2. Рассчитывают массу жидкости g , поглощенную полимером и степень набухания α . Строят график изменения степени набухания во времени. По значению и характеру изменения степени набухания во времени делают вывод о термодинамическом качестве растворителя по отношению к исследуемому полимеру.

Задания

1. Проанализировать график изменения степени набухания во времени. Какие выводы можно сделать о скорости набухания и равновесной степени набухания?
2. Сравнить поведение полимера в разных растворителях. Какой из растворителей является лучшим для данного полимера?

Лабораторная работа № 14

ПОДБОР СМЕСЕВЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ДЛЯ ОЛИГОМЕРОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ, РАСЧЕТ СМЕСЕВЫХ ПАРАМЕТРОВ РАСТВОРИМОСТИ

Растворимость полимеров, олигомеров и других высокомолекулярных соединений определяется их химической природой, межмолекулярными взаимодействиями и структурой.

Процесс растворения можно рассматривать как термодинамическое явление, где ключевым фактором является энергия взаимодействия между молекулами растворяемого вещества и растворителя. Для количественной оценки растворимости используется параметр растворимости (δ), который характеризует энергию когезии вещества. Эта величина отражает способность вещества взаимодействовать с другими молекулами через дисперсионные, полярные и водородные связи. В случае использования смесевых растворителей (например, смесь воды и спирта) параметр растворимости смеси рассчитывается как взвешенная сумма параметров растворимости индивидуальных компонентов.

Смесевые растворители часто используются для растворения сложных веществ, таких как полимеры и олигомеры, поскольку они позволяют подобрать оптимальный параметр растворимости, который максимально соответствует параметру растворимости олигомера.

Использование смесевых растворителей позволяет достичь оптимального баланса между полярностью и растворяющей способностью, что особенно важно для сложных систем, таких как олигомеры.

Цель работы: изучить процесс растворения пленкообразующих веществ, приобрести навыки подбора смесевых растворителей для пленкообразующих веществ.

Реактивы: растворители (толуол, диметилформамид, циклогексанол, бензол), эпоксициановая смола.

Приборы и оборудование: пробирки, штатив для пробирок, пробки, шпатель, пипетки, стакан, весы.

Ход работы

Навески пленкообразующего вещества (эпоксициановая смола) (1,00 г) помещают в пробирки на 20 мл, приливают 10 мл приготовленной смеси растворителей (табл. 3.3, 3.4), закрывают крышкой. Через промежутки времени 5, 10, 15, 25, 35, 45, 60 мин оценивают растворимость полимера (помутнение раствора, набухание, уменьшение размеров зерен смолы вследствие растворения).

Задания

1. В соответствии со своим вариантом (табл. 3.3, 3.4) рассчитать параметры растворимости смесевых растворителей с учетом содержания компонентов в смеси. Для указанного пленкообразователя выписать параметры растворимости. На основании численных значений параметров растворимости (прил. 3), выдвинуть предположение, в каком растворе будет наблюдаться наилучшая растворимость.

В отчете указать все расчеты, включая промежуточные: мольные доли компонентов в смесевом растворителе, параметры растворимости смесевых растворителей с учетом содержания компонентов в смеси, параметры растворимости пленкообразующего вещества.

2. Дать оценку растворимости пленкообразующего вещества через промежутки времени.

3. Объяснить причину различной растворимости пленкообразующего вещества в растворителях разного состава.

Таблица 3.3
Результаты расчетов и измерений для варианта 1

Номер пробирки	Растворитель	Содержание, об. %	Расчетные параметры растворимости, $(\text{МДж}/\text{м}^3)^{1/2}$				Оценка растворимости через промежуток времени, мин																	
			δ	δ_d	δ_p	δ_h	5	10	15	25	35	45	60											
1	Диметилформамид	100																						
	Толуол	—																						
2	Диметилформамид	—																						
	Толуол	100																						
3	Диметилформамид	15																						
	Толуол	85																						
4	Диметилформамид	5																						
	Толуол	95																						
Пленкообразующее вещество																								
Эпоксициановая смола																								

Таблица 3.4
Результаты расчетов и измерений для варианта 2

Номер пробирки	Растворитель	Содержание, об. %	Расчетные параметры растворимости, $(\text{МДж}/\text{м}^3)^{1/2}$				Оценка растворимости через промежуток времени, мин															
			δ	δ_d	δ_p	δ_h	5	10	15	25	35	45	60									
1	Циклогексанол	100																				
	Бензол	—																				
2	Циклогексанол	—																				
	Бензол	100																				
3	Циклогексанол	30																				
	Бензол	70																				
4	Циклогексанол	10																				
	Бензол	90																				
Пленкообразующее вещество																						
Эпоксициановая смола																						



Контрольные вопросы

1. Какие факторы влияют на термодинамическое сродство между пленкообразователем и растворителем?
2. Почему неполярные растворители плохо растворяют полярные вещества?
3. Что такое полярность растворителя? Приведите примеры полярных и неполярных растворителей.
4. Как влияет молекулярная масса пленкообразователя на его способность растворяться в данном растворителе?
5. Почему в некоторых случаях смешивание двух растворителей (например, воды и этанола) может значительно улучшить растворимость пленкообразователя?
6. Что такое параметр растворимости δ ?
7. Как влияет химическая структура полимера на его растворимость?
8. Почему некоторые полимеры не растворяются ни в одном из предложенных растворителей?
9. Какие факторы, кроме параметра растворимости, могут влиять на растворимость полимеров?
10. Что такое степень набухания полимера? Как она рассчитывается?
11. Какие факторы влияют на процесс набухания полимера?
12. Что такое θ -растворитель? Как определить, является ли растворитель θ -растворителем для данного полимера?
13. Какие силы взаимодействия возникают между молекулами полимера и растворителя?
14. В чем заключается термодинамический подход к оценке качества растворителя для полимера?
15. Как изменяется степень набухания полимера во времени при использовании хорошего и плохого растворителей?
16. От чего зависит скорость проникновения молекул растворителя в полимер?
17. Назовите отличительную особенность процесса растворения полимеров.
18. Каким может быть набухание полимеров? От чего это зависит?

19. Расскажите о фазовой диаграмме состояния раствора полимера. Поясните, что значит бинодаль, спинодаль, двухфазная область, метастабильная область, ВКТР, НКТР.

20. Назовите термодинамические условия самопроизвольного растворения.

21. Что значит «хорошие» и «плохие» растворители? Охарактеризуйте поведение макромолекул в таких растворителях.

22. Дайте понятие параметру растворимости δ . В чем заключаются условия растворения с учетом значений параметров растворимости?

23. Поясните концепцию трехмерного параметра растворимости. Из каких сил складывается межмолекулярное взаимодействие?

24. В чем заключается расчет параметра растворимости смесевых растворителей.

Раздел 4

ФИЗИКОХИМИЯ ПЛЕНКООБРАЗОВАНИЯ

Одно из основных требований к лакокрасочным материалам – способность к пленкообразованию – формированию твердого покрытия. Физико-химическая сущность процессов, протекающих при пленкообразовании, зависит от природы пленкообразующего вещества. Материалы, относящиеся к различным пленкообразующим системам: растворам, водным и органическим дисперсиям, без растворительным жидким и порошковым составам, – неодинаково формируют покрытия. Изменяя характер и кинетику этих процессов, можно существенно влиять на скорость формирования покрытий, их структуру и свойства.

Пленкообразование – процесс перехода материала из жидкого или вязкотекучего состояния в твердое на поверхности подложки с образованием адгезированной пленки.

Пленкообразование значительной части лакокрасочных материалов может осуществляться в результате физических процессов (испарения растворителей, астабилизации и обезвоживания латексов, охлаждения расплавов, коагуляции пленкообразователей из растворов). Другая часть материалов, в основном олигомерного и мономерного типа, образует покрытия в результате либо химических процессов полимеризации или поликонденсации, либо одновременного (а часто последовательного) протекания физических и химических процессов.

Внешним проявлением пленкообразования служит постепенное или скачкообразное увеличение вязкости материала. Если исходный материал был жидким, то на определенной стадии процесса он становится вязкотекучим, потом высокоэластичным и, наконец, приобретает свойства твердого стеклообразного тела.

Пленкообразование, осуществляемое без химических превращений, предопределяет получение обратимых (термопластичных и растворимых) покрытий. При этом свойства материала пленки во многом соответствуют свойствам исходных пленкообразователей, которыми служат эфиры целлюлозы, акриловые, фенолальдегидные

олигомеры новолачного типа, виниловые, полиолефины, полiamиды, полифторолефины, пентапласт и др.

В зависимости от химической природы пленкообразующего вещества, его растворимости и термопластичности можно получать покрытия из растворов, расплавов, водных и органических дисперсий, аэродисперсий (порошковых систем). В большинстве случаев покрытия отличаются хорошими механическими и изолирующими свойствами, однако имеют невысокую адгезионную прочность.

Формирование покрытий из растворов полимеров и олигомеров. В технологии лакокрасочных покрытий распространено пленкообразование из растворов, связанное с удалением (испарением) из них растворителей. В случае сорбционноактивных подложек (бумага, картон, древесина) не исключается и возможность удаления малых количеств растворителей за счет впитывания.

С кинетической точки зрения процесс испарения растворителей можно разделить на две стадии: первая – испарение растворителей из жидкой пленки, контролируемое поверхностными явлениями; вторая – испарение из сформировавшейся твердой пленки, определяемое диффузионными процессами в массе полимерного материала.

Первую стадию из-за низкой вязкости и наличия конвективного перемешивания раствора можно рассматривать как испарение растворителей со свободной поверхности. Вторая стадия испарения обычно начинается при содержании растворителя в пленке 5–15%, когда вязкость раствора становится высокой и вследствие этого не происходит его конвективного перемешивания.

Пигментирование пленкообразующих систем замедляет испарение растворителей, особенно если используются пигменты и наполнители чешуйчатого строения (алюминиевая пудра, микрослюда и др.). Испарение ускоряется с увеличением скорости движения воздуха над слоем лакокрасочного материала.

Испарение растворителей сопровождается изменением многих параметров системы: уменьшается объем материала, в основном за счет толщины слоя, увеличивается поверхностное натяжение, понижается температура пленки вследствие затраты теплоты на парообразование. Эти изменения сказываются на структуре и свойствах образующихся покрытий. Особенно сильно влияют на структурные характеристики природа растворителя, его термодинамическое «качество» по отношению к пленкообразователю, поверхностное

натяжение и летучесть (скорость испарения из пленки). Наиболее качественные покрытия получаются из стабильных растворов.

Напротив, часто встречающиеся дефекты пленок: шагрень («апельсиновая корка»), лучевидные разводы, сотовая структура (образование так называемых ячеек Бенарда), кратеры – обычно возникают при использовании недостаточно хороших в термодинамическом отношении растворителей с высоким давлением паров и низким поверхностным натяжением.

Механизм поверхностного структурообразования заключается в следующем. При улетучивании растворителей вследствие неодинаковой концентрации растворителя в поверхностном C_2 и глубинном C_1 слоях создается градиент поверхностного натяжения по толщине пленки: $\Delta\sigma = \sigma_2 - \sigma_1$ (рис. 4.1). Его значение тем больше, чем больше разность $C_1 - C_2$ и чем сильнее различаются поверхностные натяжения пленкообразователя и растворителя.

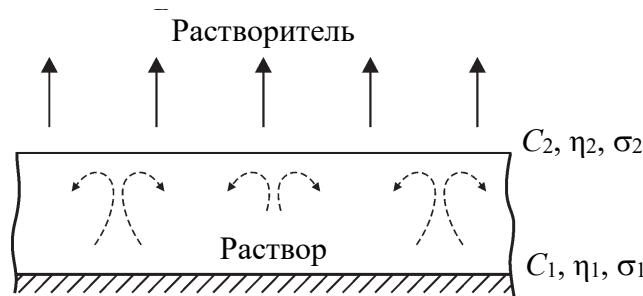


Рис. 4.1. Схема движения растворителя и раствора при пленкообразовании ($C_1 < C_2$, $\eta_2 > \eta_1$, $\sigma_2 > \sigma_1$)

Наличие градиента $\Delta\sigma$ вызывает образование турбулентных потоков в растворе, которые и создают соответствующий рельеф его поверхности. При достижении высокой вязкости лакокрасочного материала в поверхностном слое этот рельеф фиксируется в пленке в виде соответствующего рисунка, образование которого нежелательно, так как снижается блеск и ухудшается внешний вид покрытия.

Особенности формирования покрытий из водных растворов пленкообразователей связаны со специфическими свойствами воды как растворителя: ее низкой температурой кипения и одновременно низким давлением паров (2,38 кПа при 20 °C), большим поверхностным натяжением (72,7 мДж/м²) и высокой теплотой парообразования (2,47 МДж/кг). Водные краски характеризуются резким нарастанием вязкости по мере испарения воды. Это затрудняет ее

диффузию из внутренних слоев и замедляет пленкообразование. Оптимальным является ступенчатый режим формирования таких покрытий: удаление большей части воды при температурах до 100 °С и окончательное обезвоживание и отверждение при более высоких температурах.

При формировании покрытий из растворов, как и из любых жидких лакокрасочных материалов, различают два состояния пленок: высыхание «от пыли», когда пленка утрачивает липкость, и практическое высыхание, когда покрытие приобретает твердость, необходимую для последующей обработки изделий. Время высыхания «от пыли» обычно коррелируется с продолжительностью испарения из пленки примерно 60% растворителей, растекание же лакокрасочного материала на поверхности прекращается уже при испарении 25–30% растворителей.

О завершенности процесса формирования покрытий обычно судят по их твердости, липкости, электрическим параметрам.

Следует учитывать, что сформированные в естественных условиях покрытия всегда содержат некоторое количество (0,1–2,0%) остаточных растворителей, которые нередко сохраняются длительное время, отрицательно сказываясь на свойствах покрытий и ухудшая гигиенические условия эксплуатации окрашенных помещений.

Формирование покрытий из водных дисперсий полимеров. Лакокрасочные материалы водно-дисперсионного типа характеризуются наличием двух фаз: дисперсной фазой служит полимер, олигомер, пигменты и другие добавки, дисперсионной средой – вода.

Пленкообразование из водных дисперсий полимеров – процесс ликвидации межфазной границы полимер – среда на поверхности подложки при одновременном удалении дисперсионной среды. Внешними признаками процесса являются уменьшение объема и оптической плотности пленок (для непигментированных образцов) и увеличение их объемного электрического сопротивления.

Пленкообразование связано с золь-гель-переходом (астабилизацией латекса) и последующим самопроизвольным сжатием (контракцией) образованного промежуточного геля до состояния монолитной пленки. Астабилизация достигается за счет концентрирования дисперсий (испарения воды), введения электролитов, нагревания, воздействия электрического поля (переход частиц в электронейтральное состояние).

При формировании покрытий посредством испарения воды различают три стадии (рис. 4.2). Первая стадия – стадия образования промежуточного геля – характеризуется сближением частиц и усилением взаимодействия между ними. Вязкость материала резко повышается, он становится пастообразным; содержание жидкой фазы в нем не превышает 30%. Этот процесс носит обратимый характер. Скорость испарения воды на этой стадии примерно постоянна и близка к скорости испарения ее со свободной поверхности.

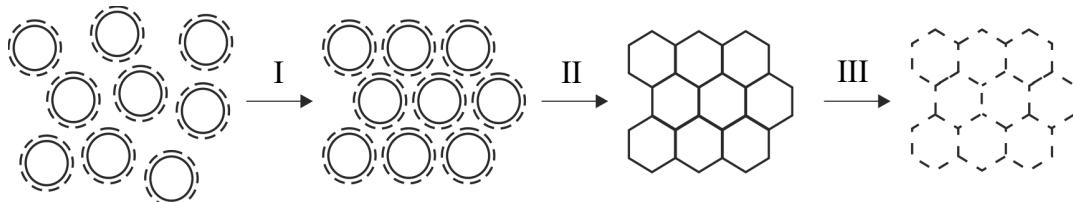


Рис. 4.2. Схема структурных превращений в латексной системе при образовании пленки

Вторая стадия – синерезис (сжатие) промежуточного геля. При этом происходит дальнейшее удаление воды из пленки и разрушение имеющихся на поверхности глобул адсорбционно-гидратных оболочек. Коагуляционные контакты между частицами заменяются на конденсационные. Частицы деформируются: теряют шарообразную форму и принимают вид плотно уложенных многогранников (рис. 4.2). Образуется так называемая псевдопленка.

Третью стадию составляют аутогезионные процессы, заключающиеся в ликвидации межфазной границы, т. е. слиянии глобул. При этом содержащиеся на их поверхности ПАВ либо растворяются в полимере, либо вытесняются из межглобулярного пространства, образуя самостоятельную фазу.

Формирование покрытий из порошковых пленкообразователей. Порошковые лакокрасочные материалы относятся к дисперсионным системам, являясь грубыми дисперсиями, дисперсионной средой в которых служит воздух.

Формирование покрытий из порошковых лакокрасочных материалов связано с протеканием следующих процессов на поверхности подложки:

- 1) оживление – переход порошкового материала в капельно-жидкое состояние (расплав);
- 2) монолитизация – слияние частиц (капель);

3) отверждение – переход материала из расплава в твердое состояние при охлаждении (а в случае реактопластов – и в результате химической реакции).

Обычно оживление пленкообразователей проводят нагреванием, однако возможно применение и дозированного воздействия на порошок растворителем (парами или аэрозолем).

В процессе слияния частиц растет радиус поверхности контакта частиц x (рис. 4.3). *Процесс слияния частиц* контролируют по изменению отношения x / R (R – радиус частиц), оптической плотности, тепло- и электропроводности, звукопроницаемости слоя порошка и т. д.

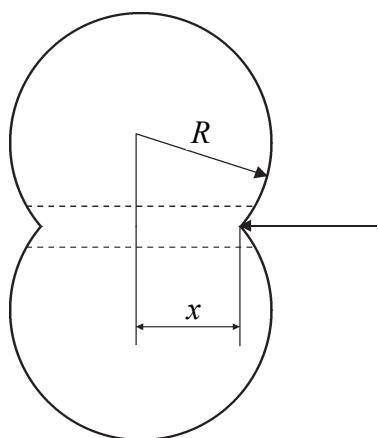


Рис. 4.3. Схема слияния двух частиц (капель) при пленкообразовании

Скорость слияния частиц можно регулировать путем изменения их размера, вязкости и поверхностного натяжения расплава полимера. Высокодисперсные порошки формируют покрытия значительно быстрее и при более низких температурах, чем грубодисперсные. Вязкость – наиболее легко регулируемый параметр – снижают путем использования пленкообразователей с меньшей молекулярной массой, введения пластификаторов, модификаторов, применения более высоких температур. Наполнение отрицательно сказывается на пленкообразовании.

Наиболее медленно и при высокой температуре формируются покрытия из полимеров с большой молекулярной массой, особенно фторопластов (в этом случае сплавление проводят при температурах 300–350 °С в течение 20–40 мин).

При получении покрытий трехмерного строения лимитирующей стадией пленкообразования является образование пространственно-сшитого полимера. Реакция «сшивания», связанная с ростом вязкости системы, должна протекать лишь после завершения процесса слияния частиц, в противном случае не удается получить качественные покрытия. Общее время формирования покрытия в этом случае складывается из времени слияния частиц и времени образования пространственной (трехмерной) структуры пленки.

При технологической оценке процесса к этому времени неизбежно прибавляются затраты времени на нагревание полимерного

материала и подложки и их последующее охлаждение до комнатной температуры.

Пленкообразование в результате химических превращений.

Данный процесс предусматривает проведение химических реакций с мономерами или олигомерами в тонком слое на подложке, в результате которых образуются линейные, разветвленные или пространственно-сшитые полимеры. Наибольший интерес представляет получение покрытий пространственной (трехмерной) структуры. Образование полимеров может происходить в результате реакций гомополимеризации, сополимеризации, поликонденсации, солеобразования или протекания нескольких реакций одновременно.

Скорость пленкообразования зависит от молекулярной массы исходных пленкообразователей, их реакционной способности, удельной функциональности, присутствия ускоряющих (катализирующих и инициирующих) агентов. На протекание процесса в тонком слое оказывает катализирующее или ингибирующее влияние внешняя среда (кислород, содержащаяся в воздухе вода), поверхность подложки и др.

Продолжительность формирования покрытий во всех случаях определяется скоростью протекания химических реакций, а их свойства – степенью превращения мономера или олигомера, т. е. степенью завершенности процесса. Адгезионная прочность получаемых при этом покрытий, как правило, высокая.

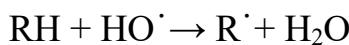
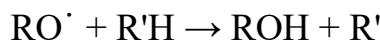
Лабораторная работа № 15

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЛКИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ПОКРЫТИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

Алкидные материалы на основе высыхающих и полувысыхающих масел образуют покрытия в результате аутоокислительной полимеризации (при комнатной температуре). Реакции такого типа отличаются возможностью сополимеризации с кислородом воздуха, образования пероксидов и инициирования свободных радикалов, которые генерируются на промежуточных стадиях окисления масел.

Окислительная полимеризация алкидных олигомеров при пленкообразовании протекает в 2 стадии. На первой стадии образуются непредельные гидропероксиды по α -метиленовым группам с изомеризацией двойных связей, на второй стадии – полимер по реакции сополимеризации непредельных гидропероксидов с кислородом (формирование сетчатой структуры в продукте). В ходе пленкообразования возникают поперечные связи различного вида, включая перекисные, углерод-углеродные и простые эфирные связи. Различные стадии аутоокисления, такие как поглощение кислорода, полимеризация и деструкция, во времени накладываются.

Возникающие при окислении алкидов с несопряженными двойными связями гидроперекиси являются реакционноспособными и претерпевают следующие превращения:



где RH и R'H обозначают неизменные молекулы жирной кислоты.

На этом процесс пленкообразования не заканчивается, так как в покрытии сохраняются двойные связи, и окислительная полимеризация продолжает протекать и в отверженной пленке, и это оказывает существенное влияние на последующие структурные превращения в системе, в том числе и на деструкцию.

Процесс отверждения пленок из такого типа алкидов продолжается при комнатной температуре до пяти суток. Для ускорения этого процесса в алкиды вводят специальные добавки – сиккативы.

Сиккативы – соединения, которые катализируют отверждение лакокрасочных материалов (масляных, алкидных и др.) на основе ненасыщенных пленкообразователей, протекающее за счет взаимодействия с кислородом воздуха. Обычно это 4–12%-ные растворы в углеводородных растворителях солей металлов и монокарбоновых кислот. Для получения сиккативов используют главным образом разветвленные карбоновые кислоты C8–C10, такие как нафтеновая

и неодекановая кислоты (эта группа условно называется нафтенатами) либо жирные кислоты (называемые октоатами). Считается, что выбор кислоты не влияет на активность сиккатива. В отличие от отвердителей сиккативы как катализаторы не реагируют химически с отверженными олигомерами. Концентрацию сиккатива в краске принято выражать содержанием металла (процент от массы пленкообразователя в расчете на 100%-ное вещество). Обычно сиккативы используют в количестве 0,01–0,60%.

По механизму действия сиккативы делятся на два класса: первичные (истинные, основные) и вторичные (вспомогательные, промоторы), которые оказывают активирующее влияние на первичные сиккативы. Первичные сиккативы – соли карбоновых кислот переходных металлов (кобальта, марганца, свинца), существующих в двух валентных состояниях. К промоторам относят соли кальция, бария, цинка, циркония и др.

Роль первичных сиккативов в пленкообразовании ненасыщенных олигомеров сводится к ускорению процесса формирования покрытий за счет увеличения скорости инициирования радикальных процессов при взаимодействии солей металлов переменной валентности с гидроперекисями пленкообразователя, таким образом, оказывая влияние на кинетику пленкообразования, а также на все свойства покрытий. В зависимости от типа они в той или иной степени влияют на скорость образования и распад гидроперекисей, изменяют количество кислорода, необходимого для формирования покрытия. Сиккативы могут по-разному воздействовать на физическое высыхание материала.

Сиккативы проявляют двойственное влияние на скорость протекания радикальных реакций при пленкообразовании, которое заключается как в катализе распада гидроперекиси пленкообразователя (1-я и 2-я реакции), так и в ингибиции радикальных процессов (3-я и 4-я реакции):

- 1) $\text{Me}^{+n} + \text{ROOH} \rightarrow \text{Me}^{+n+1} + \text{RO}^\cdot + \text{OH}^-$
- 2) $\text{Me}^{+n+1} + \text{ROOH} \rightarrow \text{Me}^{+n} + \text{ROO}^\cdot + \text{OH}^+$
- 3) $\text{Me}^{+n} + \text{ROO}^\cdot \rightarrow \text{Me}^{+n+1} + \text{ROO}^-$
- 4) $\text{Me}^{+n+1} + \text{R}^\cdot \rightarrow \text{Me}^{+n} + \text{R}^+$

В зависимости от типа сиккатива процесс пленкообразования начинается либо с формирования поверхностной пленки, либо у подложки, а затем распространяется на всю массу пленкообразователя. Кобальтовый сиккатив проявляет высокую каталитическую

активность, действует как поверхностный сиккатив. Марганцевый и свинцовый сиккативы действуют по толщине слоя. Использование свинцового сиккатива улучшает водо- и солестойкость покрытий, но его применение ограничено из-за высокой токсичности. Для каждого типа сиккативов существует оптимальная концентрация.

Формирование покрытий на основе алкидных пленкообразующих, включающих высыхающие и полувысыхающие масла, осуществляется за счет физического испарения растворителя и протекания химической реакции окислительной полимеризации. Кинетика и глубина окислительной полимеризации зависит от природы алкидного олигомера, доступа кислорода, а также температуры сушки. При разработке технологии получения алкидных покрытий (температура сушки, продолжительность межслойной сушки) необходимо понимать, как условия формирования покрытий влияют на их свойства.

Цель работы: изучить кинетику процесса окислительной полимеризации алкидных олигомеров без и в присутствии сиккативов при формировании покрытий на их основе в разных условиях по изменению твердости, гель-фракции и иодного числа во времени.

Реактивы: алкидные пленкообразующие вещества (лак ПФ-060, алкидно-стирольная смола «Хим-Алкид 40/60» и др. (прил. 4)), сиккативы (октоат кобальта, марганца, свинца, смесевые сиккативы и др.), растворитель (ксилол и др.); растворитель для экстрагирования (ацетон); раствор BrI, раствор крахмала 1%-ный, 0,1 н. раствор тиосульфата натрия, 10%-ный раствор иодистого калия.

Приборы и оборудование: стеклянные пластины, аппликатор для нанесения лакокрасочных материалов (70 мкм, 100 мкм), экстрактор Сокслета, маятниковый прибор типа ТМЛ, весы, сушильный шкаф, эксикатор с осушителем.

Ход работы

Определяют иодное число и массовую долю нелетучих веществ исследуемого пленкообразующего по ГОСТ 31939–2022 «Материалы лакокрасочные. Определение массовой доли нелетучих веществ».

Подготавливают образцы для исследования:

- образец № 1: в стакан к 20 г пленкообразующего вещества добавляют 7 г растворителя (ксилол и др.), тщательно перемешивают;
- образец № 2: в стакан к 20 г пленкообразующего вещества добавляют 7 г растворителя (ксилол и др.) и сиккатив в рекомендуемом количестве (табл. 4.1), тщательно перемешивают.

Таблица 4.1

Рекомендуемые количества сиккативов

Сиккатив	Количество, % мол.*
Октоат кобальта (12% масс.)	0,0025
Октоат марганца (6,39% масс.)	0,005
Октоат свинца (36% масс.)	0,005
Октоат циркония (12% масс.)	0,01
Октоат меди (4,08% масс.)	0,01
Октоат цинка (6% масс.)	0,01

*Процент от массы смолы с учетом сухого остатка.

Выдерживают композиции в течение 10 мин. На обезжиренные стеклянные пластины (не менее 8 стекол для каждого образца) наносят лаковые покрытия аппликатором (толщина мокрого слоя 70–100 мкм) и сушат в предложенных условиях:

- 1-й способ: естественная сушка;
- 2-й способ: естественная сушка с ограничением доступа кислорода (после достижения 3-й степени высыхания завернуть покрытия в пленку);
- 3-й способ: горячая сушка (при температуре $(80 \pm 2)^\circ\text{C}$ или рекомендуемой для используемого пленкообразующего вещества).

Затем определяют время высыхания до 2-й и 3-й степени по ГОСТ 19007–2023 «Материалы лакокрасочные. Метод определения времени и степени высыхания».

Измеряют твердость (ГОСТ 5233–2021 «Материалы лакокрасочные. Метод определения твердости по маятниковому прибору»), гель-фракцию, иодное число покрытий через определенные промежутки времени после нанесения (0,5 ч, 2 ч, 7 сут, 14 сут) в зависимости от природы пленкообразующего вещества.

Задания

1. Построить графики изменения во времени твердости, гель-фракции, иодного числа покрытий на основе композиций с сиккативами и без них.
2. Сделать вывод о влиянии сиккативов и условий формирования покрытий на время высыхания, твердость, гель-фракцию, иодное число покрытий.

Лабораторная работа № 16

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ПРОЦЕСС ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЛКИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ПОКРЫТИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

Растворителями (активными растворителями) являются жидкости, которые полностью растворяют пленкообразующее вещество и испаряются в процессе сушки. Молекулы растворителя обладают высокой термодинамической совместимостью с молекулами пленкообразующего вещества и взаимодействуют с ним намного сильнее, чем молекулы пленкообразующего вещества друг с другом.

Разбавителями (сопротивителями) называют жидкости, которые сами по себе не растворяют пленкообразующее вещество, но в смеси с истинным растворителем способны снизить вязкость раствора или придать ему какие-либо специальные свойства.

Соотношением активного растворителя и разбавителя часто регулируют вязкость раствора полимера. Полностью сольватированные (окруженные оболочкой из молекул активного растворителя) молекулы полимера вытянуты, занимают большой объем, стерически взаимодействуют друг с другом (мешают друг другу перемещаться). В результате этого раствор имеет высокую вязкость. Если же часть сольватной оболочки, состоящей из активного растворителя, убрать, молекула начнет сворачиваться (из-за взаимодействия ее фрагментов друг с другом), приобретая более компактные формы. При этом начнут образовываться первичные агломераты молекул в результате чего вязкость снизится и при этом изменится доступность функциональных групп пленкообразующего вещества.

Варьирование соотношения разбавителя и растворителя часто применяют для получения оптимальных свойств лакокрасочного материала и наилучшего качества готового покрытия.

Цель работы: изучить влияние природы растворителей на процесс полимеризации алкидных олигомеров при формировании покрытий на их основе.

Реактивы: алкидные пленкообразующие вещества (лак ПФ-060, алкидно-стирольная смола «Хим-Алкид 40/60» и др. (прил. 4)),

сиккативы (октоат кобальта, марганца, свинца, смесевые сиккативы и др.), растворитель (ксилол, бутанол, этилцеллозольв и др.), растворитель для экстрагирования (ацетон), раствор BrI, 1%-ный раствор крахмала, 0,1 н. раствор тиосульфата натрия, 10%-ный раствор иодистого калия.

Приборы и оборудование: стеклянные пластины, аппликатор для нанесения лакокрасочных материалов (70 мкм, 100 мкм), экстрактор Сокслета, маятниковый прибор типа ТМЛ, весы, сушильный шкаф, эксикатор с осушителем.

Ход работы

Определяют иодное число и массовую долю нелетучих веществ исследуемого пленкообразующего вещества по ГОСТ 31939–2022.

Подготавливают образцы для исследования:

- образец № 1: в стакан к 20 г пленкообразующего вещества добавляют 7 г растворителя (ксилол) и сиккатив в рекомендуемом количестве (табл. 4.1), тщательно перемешивают;
- образец № 2: в стакан к 20 г пленкообразующего вещества добавляют 7 г растворителя (бутанол или этилцеллозольв) и сиккатив в рекомендуемом количестве (табл. 4.1), тщательно перемешивают.

Выдерживают композиции в течение 10 мин. На обезжиренные стеклянные пластины (не менее 8 стекол для каждого образца) наносят лаковые покрытия аппликатором (толщина мокрого слоя 70–100 мкм). Формируют покрытия при нормальных условиях окружающей среды (естественная сушка). Определяют время высыхания до степени 2 и 3 по ГОСТ 19007–2023.

Измеряют твердость (ГОСТ 5233–2021), гель-фракцию, иодное число покрытий через определенные промежутки времени после нанесения (0,5 ч, 2 ч, 7 сут, 14 сут) в зависимости от природы пленкообразующего вещества.

Задания

1. Рассчитать параметр растворимости смеси растворителей, учитывая при этом природу и количество растворителя, содержащегося в исследуемом пленкообразующем веществе. Сравнить полученные значения с параметром растворимости пленкообразующего вещества.

2. Построить графики изменения во времени твердости, гель-фракции, иодного числа покрытий на основе композиций с разными растворителями.

3. Сделать вывод о влиянии природы растворителей на время высыхания, твердость, гель-фракцию, иодное число покрытий.

Лабораторная работа № 17

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ МЕЛАМИНОФОРМАЛЬДЕГИДНОГО И АЛКИДНОГО ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛЕЙ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ПОКРЫТИЙ

Лакокрасочные материалы горячей сушки – составы, формирующие покрытия при повышенных температурах (80–250 °C, продолжительность до 90 мин), которыми окрашивают преимущественно изделия, изготавливаемые из термостойких материалов, главным образом металлов.

Покрытия горячей сушки формируются в результате химических превращений отдельных компонентов материала или последовательно физических (удаление растворителя или воды) и химических (отверждение пленкообразователя) процессов. Отличительная особенность лакокрасочных материалов этого типа – наличие в них нескольких (минимум двух) взаимодействующих друг с другом компонентов. Существуют и однокомпонентные, так называемые самоотверждающиеся, составы, содержащие реакционноспособные группы в одной молекуле пленкообразователя.

Сочетание алкидных пленкообразующих веществ, модифицированных насыщенными жирными кислотами, с меламиноформальдегидными смолами (рис. 4.4) является ключевым составом лакокрасочных материалов горячей сушки. Покрытия на их основе отличаются хорошей растекаемостью, высокой наполняемостью пигментами, стабильностью цвета и высоким блеском.

Алкидные пленкообразователи, содержащие функциональные группы (гидроксильные и карбоксильные), способные относительно легко реагировать с метилольными и алcoxиметилольными группами, хорошо совмещаются с меламиноформальдегидными олигомерами,

позволяя получать современные лакокрасочные материалы с широким диапазоном температур отверждения и комплексом ценных физико-механических свойств термореактивных покрытий.

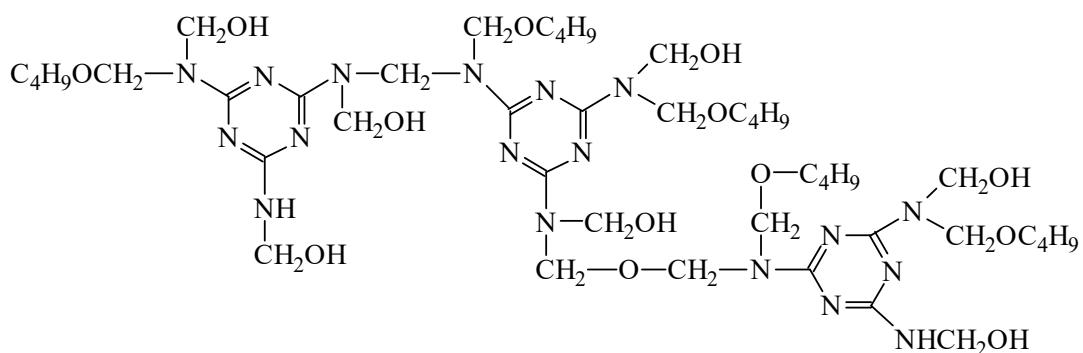


Рис. 4.4. Строение малобутанолизированной высокореакционноспособной меламиноформальдегидной смолы

Соотношение компонентов в реакционной смеси существенно влияет на свойства покрытий. Оптимальным является состав, содержащий 65–75% алкидной и 25–35% меламиноформальдегидной смолы. При увеличении доли меламиноформальдегидной смолы возрастают твердость и стойкость покрытий к растворителям, но уменьшаются эластичность, химическая и атмосферостойкость. При увеличении содержания алкидной смолы эластичность несколько возрастает, но одновременно ухудшаются многие другие свойства (снижается степень отверждения).

Цель работы: изучить процесс поликонденсации меламиноформальдегидного и алкидного пленкообразователей при формировании покрытий в процессе горячей сушки по изменению физико-механических свойств покрытий.

Реактивы: алкидные пленкообразующие вещества, модифицированные насыщенными жирными кислотами (МЛ-0159 и др.), меламиноформальдегидные смолы К-421-02, К-421-03 (прил. 4), растворители для разбавления (сольвент, ксиол), для экстрагирования и обезжиривания пластин (ацетон).

Приборы и оборудование: пластины для получения лакокрасочных покрытий (стеклянные, стальные, жестяные), аппликатор для нанесения лакокрасочных материалов (70 мкм, 100 мкм), экстрактор Сокслета, весы, сушильный шкаф, эксикатор с осушителем, маятниковый прибор типа ТМЛ, приборы для определения прочности при ударе, эластичности при изгибе, адгезии.

Ход работы

Определяют массовую долю нелетучих веществ исследуемых пленкообразующих по ГОСТ 31939–2022.

Подготавливают 30 г композиций в соответствии с рецептами (табл. 4.2). При необходимости добавляют растворитель (сольвент, ксилол).

Таблица 4.2

Рецептуры композиций для исследований

Наименование пленкообразователя	Соотношение компонентов, %*								
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8	№ 9
МЛ-0159	100	–	–	75	75	70	70	65	65
К-421-02	–	100	–	25	–	30	–	35	–
К-423-02	–	–	100	–	25	–	30	–	35

* Процент от массы пленкообразователя с учетом сухого остатка.

Выдерживают композиции в течение 10 мин. Стеклянные пластины обезжиривают, стальные и жестяные пластины зашкуривают, обезжиривают и тщательно просушивают. Наносят лаковые покрытия аппликатором (толщина мокрого слоя 70–100 мкм). Высушивают покрытия при температуре 130–135 °С в течение 35 мин. Проверяют достижение 3-й степени высыхания по ГОСТ 19007–2023.

Измеряют твердость (ГОСТ 5233–2021), прочность при ударе (ГОСТ 4765–2024 «Материалы лакокрасочные. Метод определения прочности покрытия при ударе»), эластичность при изгибе (ГОСТ 6806–2024 «Материалы лакокрасочные. Метод определения эластичности покрытия при изгибе»), гель-фракцию покрытий.

Задания

1. Написать химические формулы используемых алкидного и меламиноформальдегидного пленкообразователей. Написать химические реакции, протекающие при формировании покрытий на основе исследуемых композиций.

2. Описать структурные изменения, которые происходят при формировании покрытий из растворов пленкообразователей в органических растворителях.

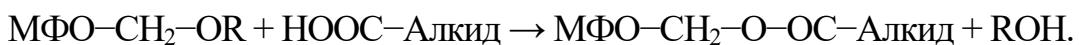
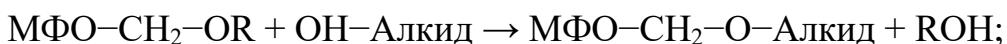
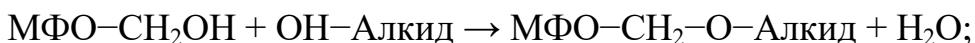
3. Сделать вывод о влиянии соотношения алкидной и меламиноформальдегидной смол на свойства покрытий.

Лабораторная работа № 18

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ СУШКИ МЕЛАМИНОАЛКИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ

Меламиноалкидные композиции получают смешением алкидных пленкообразующих веществ, модифицированных насыщенными жирными кислотами, с меламиноформальдегидными смолами.

Характер реакций, протекающих при отверждении аминосмол, во многом определяет свойства получаемых покрытий. Взаимное отверждение смол, приводящее к получению эластичных химически- и атмосферостойких покрытий, можно представить следующей схемой:



Самоотверждение увеличивает твердость и стойкость пленок к действию растворителей. Влияя на процесс формирования покрытий, можно добиваться их требуемых свойств.

Цель работы: изучить влияние температуры сушки меламиноалкидных композиций на скорость высыхания, твердость покрытий, прочность при ударе и эластичность при изгибе.

Реактивы: алкидные пленкообразующие вещества, модифицированные насыщенными жирными кислотами (МЛ-0159 и др.), меламиноформальдегидные смолы К-421-02, К-421-03, растворители для разбавления (сольвент, ксиол), растворитель для экстрагирования и обезжикивания пластин (ацетон).

Приборы и оборудование: пластины для получения лакокрасочных покрытий (стеклянные, стальные, жестяные), аппликатор для нанесения лакокрасочных материалов (70 мкм, 100 мкм), экстрактор Сокслета, весы, сушильный шкаф, эксикатор с осушителем, маятниковый прибор типа ТМЛ, приборы для определения прочности при ударе, эластичности при изгибе, адгезии.

Ход работы

Определяют массовую долю нелетучих веществ исследуемых пленкообразующих по ГОСТ 31939–2022.

Подготавливают 30 г композиций в соответствии с рецептами (табл. 4.2). При необходимости добавляют растворитель (сольвент, ксиол).

Выдерживают композиции в течение 10 мин. Стеклянные пластины обезжиривают, стальные и жестяные пластины зашкуривают, обезжиривают и тщательно просушивают. Наносят лаковые покрытия аппликатором (толщина мокрого слоя 70–100 мкм). Сушат покрытия при температуре 110, 120, 130 °С. Определяют время до достижения 3-й степени высыхания по ГОСТ 19007–2023. Измеряют твердость (ГОСТ 5233–2021), прочность при ударе (ГОСТ 4765–2024), эластичность при изгибе (ГОСТ 6806–2024), гель-фракцию покрытий (п. 5.5).

Задания

1. Написать химические формулы используемого алкидного и меламиноформальдегидного пленкообразователя.
2. Написать химические реакции, протекающие при формировании покрытий на основе исследуемых композиций.
3. Сделать вывод о влиянии температуры сушки меламиноалкидных композиций на свойства покрытий.

Лабораторная работа № 19

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЛЕНКООБРАЗОВАНИЯ БЕЗ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ИЗ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ ПОЛИМЕРОВ И ВЛИЯНИЕ НА НИХ КОАЛЕСЦЕНТА

Формирование покрытий на основе водно-дисперсионных пленкообразователей подчиняется следующим закономерностям: при испарении воды полимерные частицы сначала уплотняются, затем круглые полимерные частицы под влиянием капиллярного давления жидкости деформируются до ромбических додекаэдров, которые в результате диффузии молекул пленкообразователя постепенно теряют границу раздела (коалесцируют).

Водные дисперсии термодинамически нестабильны, при формировании пленки система необратимо переходит в термодинамически устойчивое состояние. При этом образуются несшитые термопластичные покрытия, набухающие в растворителях.

Коалесценция частиц при формировании пленки из водных полимерных дисперсий происходит лишь при температурах, превышающих минимальную температуру пленкообразования (МТП), ниже которой полимер находится в стеклообразном состоянии и не способен образовывать пленку. МТП полимерных дисперсий, как правило, составляет от -5 до 25 $^{\circ}\text{C}$. Для водных дисперсий, применяемых в составе красок промышленного назначения, МТП значительно выше. Низкое значение МТП указывает на эластичность полимера; такие дисперсии формируют покрытия с пониженными прочностными свойствами. Дисперсии, у которых температура стеклования полимера выше комнатной, условно называют некоалесцирующими. Такие дисперсии требуют добавления вспомогательных веществ – коалесцентов (труднолетучих органических растворителей).

Цель работы: изучить процесс формирования покрытий из водных дисперсий пленкообразующих веществ без и с добавлением коалесцентов при комнатной и пониженной температурах.

Реактивы: поливинилацетатная дисперсия, стирол-акриловая дисперсия (Рузин-17Б, Acronal 290 D и др. (прил. 4)), коалесценты (бутилгликольацетат, тексанол).

Приборы и оборудование: стеклянные пластины для получения лакокрасочных покрытий, аппликатор для нанесения лакокрасочных материалов (150 мкм), весы, сушильный шкаф, эксикатор с осушителем, маятниковый прибор типа ТМЛ.

Ход работы

Определяют массовую долю нелетучих веществ исследуемых водных дисперсий по ГОСТ 31939–2022.

Приготавливают составы дисперсий с различной концентрацией коалесцентов (0–3,0%), получают пленки на стеклянных пластинах с помощью аппликатора (толщина мокрого слоя 150 мкм). Сушат покрытия при температуре 0 – 7 $^{\circ}\text{C}$ и при комнатной температуре. Определяют время до достижения 3-й степени высыхания по ГОСТ 19007–2023 в разных режимах сушки.

Оценивают внешний вид покрытий, твердость (ГОСТ 5233–2021) и водопоглощение (ГОСТ 21513–76 «Материалы лакокрасочные. Методы определения водо- и влагопоглощения лакокрасочной пленкой»). Изучают влияние природы и концентрации коалесцента на время высыхания пленок при комнатной и пониженной температуре (0–7 °C).

Задания

1. Описать структурные изменения, которые происходят при формировании покрытий из водных дисперсий.
2. Оценить влияние природы и концентрации коалесцента на водопоглощение и физико-механические свойства пленок на основе водных дисперсий.
3. Построить график зависимости свойств дисперсий и пленок на их основе от концентрации и природы коалесцента.



Контрольные вопросы

1. Что такое пленкообразование? Какие физические и химические превращения наблюдаются в процессе пленкообразования?
2. Как протекает процесс пленкообразования без химических превращений?
3. Как осуществляется пленкообразование в результате химических превращений?
4. Назовите особенности формирования покрытий из растворов полимеров.
5. Перечислите особенности формирования покрытий из водных дисперсий полимеров?
6. В чем заключаются особенности формирования покрытий из порошковых пленкообразователей?
7. Что такое сиккативы? Их классификация.
8. Расскажите о первичных сиккативах.
9. Охарактеризуйте вторичные сиккативы.
10. Приведите определение и формулы золь- и гель-фракции покрытий.
11. В чем отличие понятий «высыхание» и «отверждение»? Какими показателями можно контролировать эти процессы?
12. Как определяется твердость лакокрасочных покрытий? Назовите единицы измерения твердости покрытия.

13. Методика определения степеней высыхания покрытий.
14. В чем заключается методика определения прочности покрытий при ударе?
15. Как проводится определение эластичности покрытий при изгибе?
16. Раскройте методику определения иодного числа покрытий. Приведите уравнения реакций, протекающих в процессе определения иодного числа?
17. Охарактеризуйте процесс окислительной полимеризации при формировании покрытий на основе алкидных пленкообразователей.
18. Расскажите о растворении полимеров. Что влияет на их растворимость.
19. Что вы знаете о «хороших» и «плохих» растворителях?
20. Назовите условия растворимости полимеров (с учетом параметра растворимости полимера и растворителя).
21. Объясните физический смысл минимальной температуры пленкообразования водных полимерных дисперсий. Какие практические последствия для свойств лакокрасочного покрытия будет иметь слишком высокая МТП дисперсии относительно температуры нанесения / сушки?
22. Что такое коалесценция частиц пленкообразователя?
23. Что такое коалесценты? Приведите примеры коалесцентов.

Раздел 5

МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗОВ

5.1. Определение кислотного числа

В две чистые сухие плоскодонные колбы из термостойкого стекла помещают по 0,2–0,3 г анализируемого вещества (взвешивания проводят на аналитических весах с точностью до 0,0001 г). В колбы приливают по 5 мл ацетона, добавляют 3–4 капли индикатора (фенолфталеина) и титруют 0,1 н. раствором гидроксида калия. Конец титрования определяют по изменению окраски раствора до малинового в щелочной среде. Параллельно проводят титрование 5 мл ацетона без навески анализируемого вещества (холостой опыт).

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

$$КЧ = \frac{(V - V_0) \cdot C_{\text{КОН}} \cdot M_{\text{КОН}}}{g}, \quad (5.1)$$

где V – объем раствора КОН, пошедший на титрование пробы анализируемого вещества, мл; V_0 – объем раствора КОН, израсходованный в холостом опыте, мл; $C_{\text{КОН}}$ – нормальная концентрация раствора КОН, моль-экв./л; $M_{\text{КОН}}$ – молярная масса КОН, г/моль; g – навеска анализируемого вещества, г.

5.2. Определение гидроксильного числа

Ацелирующую смесь готовят за полчаса до употребления смешением 12 мл безводного уксусного ангидрида с 88 мл высушенного пиридина.

В колбу помещают 1–2 г (в зависимости от содержания гидроксильных групп) измельченного и высушенного гидроксилсодержащего соединения, взвешенного с точностью до 0,0002 г, добавляют пипеткой 20 мл ацетилирующей смеси, присоединяют колбу к воздушному холодильнику, закрытому сверху пробкой с хлоркальциевой

трубкой, и нагревают на кипящей водяной бане в течение 1–2 ч. После охлаждения в колбу через верх холодильника добавляют 50 мл дистиллированной воды и смесь выдерживают при комнатной температуре 2–3 ч либо нагревают на водяной бане при 60 °C в течение 2 ч. Охлажденную смесь титруют щелочью в присутствии фенолфталеина до появления розовой окраски. По результатам анализа двух проб принимают среднее значение. Параллельно проводят контрольный опыт.

Гидроксильное число (ГЧ, мг КОН/г) рассчитывают по формуле

$$\text{ГЧ} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,028 \cdot 100}{g}, \quad (5.2)$$

где V_1 и V_2 – объем 0,5 н. раствора КОН, израсходованного на титрование контрольной и анализируемой пробы соответственно, см³; F – поправочный коэффициент 0,5 н. раствора КОН; 0,028 – титр 0,5 н. раствора КОН, г/см³; g – навеска, г.

5.3. Определение аминного числа

В коническую колбу помещают 0,2–0,5 г полиамида (в зависимости от его молекулярного веса), взвешенного с точностью до 0,0002 г, и 10–20 мл 0,01 н. раствора щелочи. Через 2 ч осадок отфильтровывают через воронку Бюхнера, применяя обеззоленные бумажные фильтры, и фильтрат собирают в пробирку с отводом. Полиамид промывают на фильтре 4–5 раз небольшими порциями дистиллированной воды. Затем фильтрат и промывные воды количественно переносят в колбу (общий объем жидкости 50–60 мл), добавляют 2 капли метилового оранжевого и титруют 0,01 н. раствором HCl.

Анализируют две навески. Параллельно проводят контрольный опыт. Оттенок рабочей пробы при титровании доводят до оттенка контрольной пробы. Аминное число (АЧ, мг КОН/г) полиамида рассчитывают по формуле

$$\text{АЧ} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,00056 \cdot 1000}{g}, \quad (5.3)$$

где V_1 – объем 0,1 н. раствора HCl, израсходованного на титрование контрольной пробы, мл; V_2 – объем 0,1 н. раствора щелочи,

израсходованного на титрование рабочей пробы, мл; F – поправочный коэффициент 0,1 н. раствора HCl; 0,00056 – титр 0,01 н. раствора KOH, г/мл; g – навеска полиамида, г.

Аминное число (АЧ, мг HCl/г) полиамида определяют по формуле

$$\text{АЧ} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,000365 \cdot 1000}{g}, \quad (5.4)$$

где 0,000365 – титр 0,01 н. раствора HCl, г/мл.

5.4. Определение эфирного числа

Эфирное число определяют в тех же пробах, что и кислотное. В колбы после определения кислотного числа приливают дополнительно по 25 мл 0,1 н. водного раствора гидроксида калия, присоединяют к колбам обратные холодильники, нагревают на кипящей водяной бане в течение 1 ч. После охлаждения колб щелочь, не вступившую в реакцию, титруют 0,1 н. соляной кислотой. Параллельно в тех же условиях проводят холостой опыт.

По данным обратного титрования определяют ЭЧ, мг KOH/г:

$$\text{ЭЧ} = \frac{(V - V_0) \cdot C_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{KOH}}}{g}, \quad (5.5)$$

где V – объем раствора HCl, пошедший на титрование пробы анализируемого вещества, мл; V_0 – объем раствора HCl, израсходованный в холостом опыте, мл; C_{HCl} – нормальная концентрация раствора HCl, моль-экв./л; M_{KOH} – молярная масса KOH, г/моль; g – навеска анализируемого вещества, г.

Эфирное число, найденное в результате анализа, сравнивают с эфирным числом, рассчитанным для данного вещества.

5.5. Определение степени отверждения покрытий по содержанию в пленке гель-золь-фракции

Определение степени отверждения покрытий по содержанию в пленке гель-золь-фракции основано на способности растворимой

части пленок (золь-фракции) вымываются растворителем в экстракторе Сокслета (рис. 5.1). Метод заключается в количественном определении золь-фракции, несвязанной в трехмерную полимерную сетку (гель-фракцию).

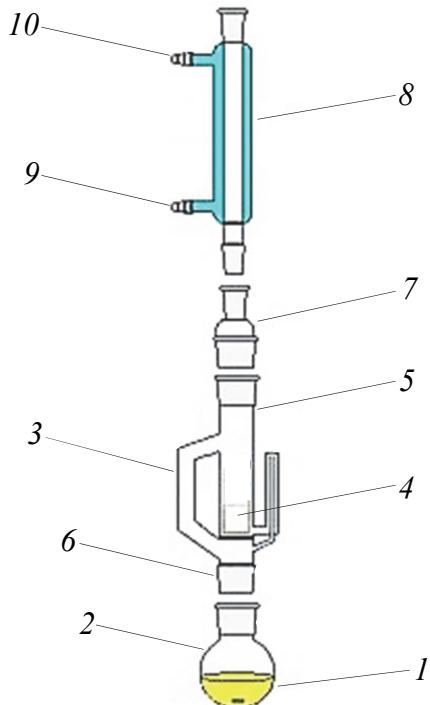


Рис. 5.1. Экстрактор Сокслета:

- 1 – растворитель;
- 2 – колба для кипячения экстрагента;
- 3 – трубка для паров растворителя;
- 4 – патрон из пористого материала;
- 5 – сифон; 6 – слив сифона;
- 7 – шлифовой переходник;
- 8 – обратный холодильник;
- 9, 10 – патрубки для холодной воды

Покрытия механически отделяют от стеклянной пластины с целью получения свободной пленки. Навеску лаковой пленки (около 0,5 г) взвешивают с точностью до 0,0001 г. Подготавливают специальные «патроны» из фильтровальной бумаги требуемого размера, скрепляя стенки степлером, маркируют простым карандашом. Навеску исследуемого покрытия помещают в «патрон», степлером закрывают оставшуюся открытую сторону патрона и взвешивают его на весах с точностью до 0,0001 г. «Патрон» с пленкой помещают

в экстракционный сосуд. На один опыт подготавливают не менее 3 навесок материала («патронов»).

Проведение испытаний: в колбу экстрактора 2 на 2/3 объема заливают растворитель (ацетон), потом помещают в водяную баню, соединяют все части экстрактора, постепенно нагревают до 56–65 °С. Пары растворителя из перегонной колбы поступают в широкую соединительную трубку 3, а оттуда – в обратный холодильник 8. После конденсата попадает в экстракционный сосуд с находящимся в нем патроном с пленкой 4 исследуемого образца. Когда экстракционный сосуд заполняется до сливного устройства 5, экстракт сливаются вновь в перегонную колбу и процесс автоматически многократно повторяется.

Через 1,5 ч выключают нагрев, извлекают «патроны» и помещают на 30 мин в термостат при 60 °С, затем – в эксикатор с осушителем. После охлаждения «патроны» взвешивают, снова помещают в термостат, а затем повторяют все операции до достижения постоянной массы.

Содержание золь-фракции ($Z, \%$) в лаковых пленках вычисляют по формуле

$$Z = \frac{G_0 - G_n}{a} \cdot 100, \quad (5.6)$$

где G_0 – масса патрона с навеской пленки до экстракции, г; G_n – масса патрона с навеской после экстракции, г; a – масса навески пленки, г.

Содержание гель-фракции G определяют по разности между 100% и величиной Z .

5.6. Определение иодного числа

Иодным числом (ИЧ) называют количество граммов иода, присоединившегося при определенных условиях к 100 г исследуемого вещества. При этом считают, что весь иод идет на реакцию присоединения по кратным связям и на каждую двойную связь расходуется 1 моль иода. Определяется иодное число *двумя методами*.

Метод А. Навеску испытуемого продукта помещают на заранее взвешенное на аналитических весах предметное стекло и вновь

взвешивают. Разность между двумя взвешиваниями составляет массу навески исследуемого вещества, которая должна находиться в пределах 0,2–0,4 г. Предметное стекло с веществом переносят в плоскодонную колбу вместимостью 500 мл, в которую заранее наливают 15 мл этилового спирта. Затем в колбу из бюретки приливают 10 мл 0,2 н. спиртового раствора иода и 100 мл дистиллированной воды (вода необходима для образования тонкой эмульсии между иодом и анализируемым веществом). Колбу плотно закрывают пробкой и тщательно взбалтывают в течение 5 мин, после чего выдерживают еще 5 мин. Затем омывают пробку и стенки колбы 30 мл дистиллированной воды, добавляют 10 мл 0,1 н. раствора иодида калия и содержимое колбы оттитровывают 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. Вначале титрование ведут до соломенно-желтого цвета, затем прибавляют 1 мл свежеприготовленного 0,5%-ного водного раствора крахмала и титруют до исчезновения синевато-фиолетового окрашивания. Параллельно ставят холостой опыт, который проводят таким же образом, но без навески испытуемого продукта.

Иодное число ИЧ, г $I_2/100$ г определяют по формуле

$$\text{ИЧ} = \frac{(V_0 - V) \cdot C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot f_{I_2} \cdot M_{I_2}}{g}, \quad (5.7)$$

где V_0 – объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование в холостом опыте, мл, V – объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование в целевом опыте, мл; $C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ – нормальная концентрация водного раствора тиосульфата натрия, моль-экв./л; f_{I_2} – фактор эквивалентности молекулярного иода; M_{I_2} – молярная масса молекулярного иода, г/моль; g – масса навески испытуемого вещества, г.

Определение проводят не менее 2 раз, за иодное число принимают среднее арифметическое из полученных значений.

Метод Б (определение иодного числа по Вобурну). Навеску масла 0,06–0,10 г, взвешенную с точностью до 0,0002 г, помещают в коническую колбу на 250 мл с пришлифованной пробкой, растворяют в 10 мл хлороформа, перемешивают в течение 3–5 мин, добавляют 20 мл реактива Вобурна пипеткой, выдерживают 1 ч в темноте. Затем приливают 10 мл 15%-ного раствора KI и титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия, добавляя в конце титрования ~1 мл

крахмала. Параллельно ставят холостой опыт. Иодное число ИЧ, мг $I_2/100$ г рассчитывают по формуле

$$\text{ИЧ} = \frac{(a - b) \cdot K \cdot 0,01264 \cdot 100}{g}, \quad (5.8)$$

где a , b – объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование контрольной и анализируемой проб соответственно, мл; K – поправка к титру; 0,01264 – масса I_2 , соответствующая 1 мл точно 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, г; g – навеска, г.

Для приготовления раствора Вобурна растворяют 25,4 г свежевозогнанного иода в 900 мл ледяной уксусной кислоты при слабом нагревании и взбалтывании (раствор А). Вливают в мерную колбу на 1000 мл, содержащую 50 мл ледяной уксусной кислоты, 16 мл брома (раствор Б). Раствор А добавляют к раствору Б и доводят до метки кислотой.

Приложение 1

КОНСТАНТЫ В УРАВНЕНИИ ДЛЯ ВЫЧИСЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПО ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРОВ

Полимер	Растворитель	$t, ^\circ\text{C}$	Область ММ	Константы	
				K	a
Ацетилцеллюлоза	Ацетон	25	$2,1 \cdot 10^4$ – $3,9 \cdot 10^5$	$1,49 \cdot 10^{-4}$	0,82
Нитрат целлюлозы	Ацетон	20	–	$2,80 \cdot 10^{-5}$	1,00
Полиакрилонитрил	Диметилформамид	25	$3,0 \cdot 10^4$ – $3,7 \cdot 10^5$	$2,30 \cdot 10^{-4}$	0,75
Полибутиддиен	Толуол	25	$7,0 \cdot 10^4$ – $4,0 \cdot 10^5$	$1,10 \cdot 10^{-4}$	0,62
Полибутиддиен	Циклогексан	20	$2,3 \cdot 10^5$ – $1,3 \cdot 10^6$	$3,60 \cdot 10^{-4}$	0,70
Полибутиддиен алифативный	Циклогексан	25	$3,4 \cdot 10^5$ – $1,8 \cdot 10^7$	$1,20 \cdot 10^{-4}$	0,77
Полибутилметакрилат	Метилэтилкетон	23	$3,0 \cdot 10^5$ – $3,0 \cdot 10^6$	$1,56 \cdot 10^{-5}$	0,81
Полибутилметакрилат	Бензол	30	$8,0 \cdot 10^4$ – $2,6 \cdot 10^6$	$4,00 \cdot 10^{-5}$	0,77
Поливинилацетат	Ацетон	30	$2,7 \cdot 10^4$ – $1,3 \cdot 10^6$	$1,02 \cdot 10^{-4}$	0,72
Поливинилацетат	Метиловый спирт	30	$2,7 \cdot 10^4$ – $1,3 \cdot 10^6$	$3,14 \cdot 10^{-4}$	0,60
Поливинилпирролидон	Вода	25	$1,0 \cdot 10^4$ – $2,3 \cdot 10^6$	$5,65 \cdot 10^{-4}$	0,55
Поливинилхлорид	Циклогексан	25	$1,9 \cdot 10^4$ – $1,5 \cdot 10^5$	$2,04 \cdot 10^{-4}$	0,56
Полиизобутиддиен	Толуол	25	$1,4 \cdot 10^5$ – $3,4 \cdot 10^5$	$8,70 \cdot 10^{-4}$	0,56
Полиметилакрилат	Бензол	30	$7,0 \cdot 10^4$ – $1,6 \cdot 10^6$	$4,50 \cdot 10^{-5}$	0,78
Полиметилметакрилат	Ацетон	25	$8,0 \cdot 10^4$ – $1,4 \cdot 10^6$	$7,50 \cdot 10^{-5}$	0,70
Полиметилметакрилат	Хлороформ	25	$8,0 \cdot 10^4$ – $1,4 \cdot 10^6$	$4,80 \cdot 10^{-5}$	0,80
Полиметилметакрилат	Толуол	25	$4,0 \cdot 10^4$ – $3,4 \cdot 10^6$	$7,10 \cdot 10^{-5}$	0,73
Полиметилсилоксан	Толуол	25	$3,6 \cdot 10^4$ – $1,1 \cdot 10^5$	$7,38 \cdot 10^{-4}$	0,72

Окончание прил. 1

Полимер	Растворитель	$t, ^\circ\text{C}$	Область ММ	Константы	
				K	a
Поли- α -метилсти- рол	Толуол	25	$3,0 \cdot 10^4$ – $6,0 \cdot 10^5$	$7,80 \cdot 10^{-5}$	0,73
Полиперхлорви- нил	Дихлорэтан	20	$5,0 \cdot 10^4$ – $1,0 \cdot 10^5$	$6,80 \cdot 10^{-5}$	0,81
Полистирол	Бензол	20	$1,2 \cdot 10^3$ – $5,4 \cdot 10^5$	$1,23 \cdot 10^{-4}$	0,72
Полистирол	Толуол	25	$7,0 \cdot 10^4$ – $2,0 \cdot 10^6$	$1,34 \cdot 10^{-4}$	0,71
Политрифторхлор- этилен	Дихлортри- фторбензол	130	$7,5 \cdot 10^4$ – $5,0 \cdot 10^5$	$6,15 \cdot 10^{-5}$	0,74
Полиэтилен	Декалин	135	$2,5 \cdot 10^4$ – $6,4 \cdot 10^5$	$4,60 \cdot 10^{-4}$	0,73
Полиэтилен	Октан	95	$5,0 \cdot 10^4$ – $3,5 \cdot 10^5$	$1,10 \cdot 10^{-4}$	0,57
Полиэтилен	Тетралин	105	$1,0 \cdot 10^5$ – $5,0 \cdot 10^5$	$1,62 \cdot 10^{-4}$	0,83
Полиэтилен	α -Хлорнафта- лин	125	$5,0 \cdot 10^4$ – $5,0 \cdot 10^6$	$4,30 \cdot 10^{-4}$	0,67
Целлюлоза	Медноаммиач- ный раствор	25	$8,0 \cdot 10^3$ – $9,6 \cdot 10^4$	$0,85 \cdot 10^{-4}$	0,81

Приложение 2

ПАРАМЕТРЫ РАСТВОРИМОСТИ ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛЕЙ

Пленкообразователь	Параметры растворимости, (МДж/м ³) ^{1/2}					Радиус сферы растворимости R_0 , (МДж/м ³) ^{1/2}
	δ	δ_d	δ_p	δ_h	δ_a	
Алкид тощий	21,4	18,8	9,2	5,3	10,6	10,2
Алкид жирный	19,2	17,3	5,1	6,1	8,0	11,2
Ацетат целлюлозы	25,9	19,0	12,2	12,2	16,9	8,8
Гексаметоксимеламин	23,9	19,4	8,2	11,2	13,9	14,3
Изоцианат, блокирован- ный фенолом	24,7	19,0	12,6	9,6	15,9	8,6
Канифоль	22,8	19,2	6,5	6,3	12,2	10,2
Кумароноинденовая смола	19,6	18,0	5,5	5,5	8,0	8,2
Мочевиноформальде- гидная смола	24,7	19,4	8,2	13,1	15,3	9,6
Нефтеполимерная смола	18,0	16,9	3,1	3,7	4,7	5,3
Нитрат целлюлозы	22,0	14,3	14,3	8,8	16,7	11,2
Пентаэритритовый эфир канифоли	20,6	18,2	6,1	7,8	9,8	9,2
Акрилонитрил-бутади- еновый эластомер	21,4	19,0	9,2	4,1	10,0	9,6
Полиамидный отвер- дитель	20,8	16,7	1,6	11,6	11,7	11,8
Полибутидан	18,8	18,0	5,1	2,4	5,7	7,8
Поливинилацетат	23,0	19,3	10,2	8,21	13,1	10,0
Поливинилбутирадиль	22,4	17,3	8,8	11,2	14,3	9,8
Поливинилхлорид	22,4	19,2	9,2	7,1	11,6	6,5
Полиизобутилен	17,5	15,9	2,0	7,1	7,3	8,2
Полиизопрен	18,0	17,3	3,1	3,1	4,3	6,9
Полиметилметакрилат	23,1	18,8	10,2	8,6	13,3	8,2
Полистирол	20,0	17,5	6,1	4,1	7,3	7,1
Полиэтилметакрилат	22,0	18,8	10,8	4,3	11,6	10,8

Окончание прил. 2

Пленкообразователь	Параметры растворимости, (МДж/м ³) ^{1/2}					Радиус сферы растворимости R_0 , (МДж/м ³) ^{1/2}
	δ	δ_d	δ_p	δ_h	δ_a	
Полиэфир для полиуретанов	25,5	18,0	14,3	11,2	18,2	12,2
Сополимер винилхлорида с винилацетатом, частично омыленный	19,4	16,8	8,0	5,0	9,4	—
Стирол-бутадиеновый эластомер	18,4	17,7	3,7	3,7	5,1	7,1
Фенолоформальдегидная новолачная смола	23,1	18,4	8,2	11,2	13,9	13,1
Фенолоформальдегидная резольная смола	26,7	19,2	10,8	15,1	18,6	10,8
Хлорированный полиэтилен	20,8	20,0	7,5	4,3	8,8	8,6
Эпоксидиановая смола	23,5	17,3	11,2	11,2	15,9	9,6

Приложение 3

ПАРАМЕТРЫ РАСТВОРИМОСТИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Растворители	Параметры растворимости, (МДж/м ³) ^{1/2}				
	δ	δ _d	δ _p	δ _h	δ _a
Ацетон	19,93	15,46	10,40	6,90	12,50
Бензол	18,67	18,42	1,02	2,86	3,03
Бутилацетат	17,30	15,65	3,70	6,30	7,30
Бутиловый спирт	23,05	15,93	5,70	15,70	16,70
Бутилцеллозольв	20,89	15,85	—	—	13,40
Гексан	14,77	14,77	0	0	0
Глицерин	43,78	17,26	12,00	29,20	31,60
Дибутиловый эфир	15,85	15,18	—	—	—
Дипропиленгликоль	31,66	15,85	20,20	18,40	27,30
Диэтиленгликоль	29,78	16,03	14,70	20,40	24,90
Диэтиловый эфир	15,55	14,38	2,90	5,10	5,90
o-Дихлорбензол	20,36	19,07	6,32	3,26	7,11
Изобутилацетат	17,18	14,99	—	—	8,40
Изопропилацетат	17,24	14,36	—	—	9,60
m-Крезол	22,66	17,99	5,10	12,90	13,90
o-Ксилол	18,36	17,56	—	—	—
m-Ксилол	17,95	17,36	—	—	—
n-Ксилол	17,85	17,24	—	—	—
Метилцеллозольв	24,6	16,12	9,20	16,30	18,70
Метиленхлорид	20,26	18,18	6,32	7,75	10,00
Пропиленгликоль	30,19	16,81	9,40	23,30	25,10
Пропиловый спирт	24,42	15,81	6,70	17,30	18,60
Пропилацетат	17,28	15,52	—	—	8,80
Толуол	18,18	17,99	1,43	2,04	2,48
Циклогексан	16,69	16,69	0	0	0
Хлорбензол	19,52	18,93	4,28	2,04	4,74
Хлороформ	18,79	17,64	3,06	4,24	5,23
Циклогексанол	23,34	17,34	4,10	13,50	14,10
Циклогексанон	20,16	17,65	8,40	5,10	9,80
Этилбензол	17,95	17,75	0,60	1,43	15,40
Этилацетат	18,56	15,18	5,30	9,20	10,60
Этиленгликоль	33,25	16,83	11,00	25,90	28,10
Этиловый спирт	26,36	15,78	8,80	19,40	21,30
Этилцеллозольв	24,07	16,01	9,20	14,30	17,40

Приложение 4

ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Лак полуфабрикатный алкидный ПФ-060. Данный лак представляет собой раствор в летучих органических растворителях пентафталевой смолы, модифицированной растительными маслами.

Предназначается для применения в качестве связующего при изготовлении пентафталевых эмалей, грунтовок, шпатлевок и при производстве других лакокрасочных материалов.

Таблица П 4.1
Технические характеристики алкидного лака ПФ-060

Наименование показателя	Требования ТНПА
Внешний вид лака	Прозрачный, допускается незначительная опалесценция (слабая белесоватость или помутнение)
Чистота лака: высший сорт, первый сорт второй сорт	Слой лака, нанесенный на стеклянную пластинку, должен быть прозрачным и не иметь механических включений и сыпи Допускается наличие единичных механических включений не более 10 шт.; при этом не учитывается сыпь по венчику на расстоянии 5 мм от границы начала налива лака
Цвет лака по иодометрической шкале, мг I ₂ /100 см ³ , не темнее: высший сорт первый сорт второй сорт	60 130 400
Условная вязкость по вискозиметру типа ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм при температуре (20,0 ± 0,5) °C, с: высший сорт первый сорт, второй сорт	70–90 60–80
Массовая доля нелетучих веществ, %: высший сорт первый сорт, второй сорт	52–55 53 ± 2

Окончание табл. П 4.1

Наименование показателя	Требования ТНПА
Кислотное число, мг КОН/г, не более: высший сорт первый сорт, второй сорт	15 20
Твердость покрытия лака по маятниковому прибору типа ТМЛ (маятник А), отн. ед., не менее: высший сорт первый сорт, второй сорт	0,12 0,10
Время высыхания до степени 3, ч, не более: при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ при температуре $(80 \pm 2)^\circ\text{C}$	24 2

Алкидно-стирольная смола «Хим-Алкид 40/60». Данная смола представляет собой раствор в ксилоле глифталевого алкида средней жирности, модифицированного касторовым маслом и стиролом. Основными его преимуществами являются быстрое отверждение на воздухе и хорошие эксплуатационные свойства формирующихся покрытий, а также приемлемая цена.

Таблица П 4.2
Технические характеристики смолы «Хим-Алкид 40/60»

Наименование показателя	Характеристика
Внешний вид	Однородная прозрачная жидкость без «сыпи»
Цвет по иодометрической шкале, мг $I_2/100 \text{ см}^3$, не более	130
Условная вязкость смолы при температуре $(20 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ по вискозиметру В3-246 с диаметром сопла 4 мм, с	150–250
Массовая доля нелетучих веществ, %	60 ± 2
Твердость покрытий по маятниковому прибору типа ТМЛ, маятник А, отн. ед., не менее	0,2
Время высыхания при температуре $(20 \pm 0,5)^\circ\text{C}$, ч, не более: до степени 3 до степени 1	4,0 0,5
Эластичность пленки при изгибе, мм, не более	3
Прочность пленки при ударе, см, не менее	30

Лак МЛ-0159 и эмаль МЛ-12 «К». Лак МЛ-0159 представляет собой раствор сложного эфира глицерина и фталевого ангидрида, модифицированного кокосовым маслом с добавлением меламиноформальдегидной смолы К-421-02 в смеси органических растворителей.

Лак предназначен для производства меламино-алкидных эмалей (например, эмаль МЛ-12 «К»).

Таблица П 4.3

**Технические характеристики
алкидного лака МЛ-0159**

Наименование показателя	Требования ТНПА
Внешний вид лака	Прозрачный, допускается незначительная опалесценция (слабая белесоватость или помутнение)
Чистота лака	Слой лака, нанесенный на стеклянную пластинку, должен быть прозрачным и не иметь механических включений
Цвет лака по иодометрической шкале, мг I ₂ /100 см ³ , не темнее	80
Условная вязкость по вискозиметру типа В3-246 с диаметром сопла 4 мм при температуре (20,0 ± 0,5) °C, с	90–150
Массовая доля нелетучих веществ, %	50 ± 2
Кислотное число, мг КОН/г, не более	10
Твердость покрытия лака по маятниковому прибору типа ТМЛ (маятник А), отн. ед., не менее	0,3
Время высыхания до степени 3, ч, не более:	
при температуре (20 ± 2) °C	24
при температуре (80 ± 2) °C	2

Эмаль МЛ-12 «К» представляет собой суспензию пигментов в растворах меламиноалкидных и меламиноформальдегидных пленкообразователей в органических растворителях. Эмаль предназначается для окраски загрунтованных металлических поверхностей изделий, эксплуатируемых как в атмосферных условиях, так и внутри помещений.

Таблица П 4.4
Технические характеристики эмали МЛ-12 «К»

Наименование показателя	Требования ТНПА
Цвет покрытия эмали	В пределах допускаемых отклонений, установленных образцами цвета «Картотеки» или утвержденными контрольными образцами цвета ОАО «Лакокраска»
Внешний вид покрытия эмали	Однородная, без морщин, расслаивания, осадки и посторонних включений поверхность. Допускается незначительная шагрень
Условная вязкость по вискозиметру В3-6 при температуре $(20,0 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$, с, не менее	70
Массовая доля нелетучих веществ, %	43–64 (в зависимости от цвета)
Степень перетира эмали, мкм, не более: защитной 1, защитной 3, «хаки» защитной 2 черной 2, матовых, полуматовых остальных цветов	20 15 30 10
Время высыхания эмали до степени 3 при температуре от 130 до $135 ^\circ\text{C}$, мин, не более	35
Эластичность покрытия при изгибе, мм, не более	3
Прочность покрытия при ударе по прибору типа У-1, см, не менее	45
Блеск покрытия эмали по фотоэлектрическому блескомеру ФБ-2, %: «хаки» защитной 1, защитной 3 черной 2 полуматовых матовых, не более остальных цветов, не менее	37–49 35–45 26–32 20–25 10 58
Твердость покрытия по маятниковому прибору типа ТМЛ (маятник А), отн. ед., не менее	0,22
Адгезия покрытия, баллы, не более	1
Условная светостойкость покрытия, ч, не менее	4
Стойкость покрытия к статическому воздействию при $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$, ч, не менее: дистиллированной воды индустриального масла бензина	48 48 8

Срок службы покрытия в различных условиях эксплуатации составляет: УХЛ1 – не менее 6 лет (А31), УХЛ1 – не менее 3 лет (АД3); Т1 – не менее 1 года.

Меламино-формальдегидные бутоксилированные смолы К-421-02 и К-423-02. Данные смолы представляют собой продукт конденсации меламина, формальдегида и бутанола в среде растворителей. Смолы применяются в качестве полуфабриката для изготовления шпатлевок и меламиноалкидных эмалей, электроизоляционных лаков.

Таблица П 4.5
Технические характеристики смолы К-421-02

Наименование показателей	Норма
Внешний вид	Прозрачная жидкость, допускается слабая опалесценция
Чистота	Налив смолы на стекле должен быть чистым
Цвет по иодометрической шкале, мг I ₂ /100 см ³ , не более	0,5
Массовая доля нелетучих веществ, %	48–52
Вязкость условная по вискозиметру В3-4) при (20 ±0,5) °С, с	40–55
Совместимость смолы с ксилолом в соотношении 1 : 1	Полная
Совместимость смолы с касторовым глифталем ФК-42 «В» в соотношении 1 : 2,5	Полная
Высыхание смеси смолы с касторовым глифталем ФК-42 «В» при температуре 100–110 °С до степени 3, мин, не более	45
Массовая доля свободного формальдегида, %, не более	3
Углеводородная совместимость для синтетических автоэмалей, см ³ /г, в пределах	7–15
Кислотное число, мг КОН/г, не более	1

Смола К-423-02 меламиноформальдегидная малобутанолизированная представляет собой раствор в бутаноле продукта конденсации меламина, формальдегида и бутанола. Смола предназначена для изготовления меламиноалкидных лаков и эмалей с пониженной температурой сушки (80–90 °С), в том числе в рецептурах ремонтных автомобильных эмалей. Возможно применение в рецептурах

алкидных эмалей горячего отверждения при температурах сушки не менее 80 °С для увеличения твердости покрытия.

Таблица П 4.6
Характеристики смолы К-423-02

Наименование показателей	Норма
Внешний вид	Прозрачная жидкость без посторонних включений. Допускается опалесценция
Чистота	Налив смолы на стекле должен быть чистым
Цвет по иодометрической шкале, мг I ₂ /100см ³ , не более	0,5
Массовая доля нелетучих веществ, %	46–50
Вязкость условная по вискозиметру В3-246 с диаметром сопла 4 мм при (20 ± 0,5) °С, с	110–145
Совместимость с глифталем ФХ-42 «В» в соотношении 1 : 1	Полная
Время высыхания с глифталем ФХ-42 «В» при температуре 110–120 °С до степени 3, мин, не более	45
Массовая доля свободного формальдегида, %, не более	3,0
Углеводородная совместимость для синтетических автоэмалей, см ³ /г	2,3–4,7

Стирол-акриловые дисперсии. Рузин-17Б – водная сополимерная непластифицированная дисперсия на основе стирола и эфиров акриловой кислоты. Рузин-17Б образует мягкую прозрачную пленку. Хорошо совмещается с наполнителями и пигментами (мел, каolin, тальк). Обладает низким поверхностным натяжением и хорошей смачивающей способностью. Рекомендуемые области применения: производство строительных красок от высокоглянцевых до матовых для внутреннего и наружного применения, грунтовок по металлу, декоративных штукатурок, грунтовок, клеев.

Таблица П 4.7
Технические характеристики дисперсии Рузин-17Б

Наименование показателя	Значение
Внешний вид	Жидкость молочно-белого цвета
Массовая доля основного вещества, %	48–52
pH	5–8

Окончание табл. П 4.7

Наименование показателя	Значение
Содержание остаточного мономера, %, не более	0,1
Минимальная температура пленкообразования, °C	Около 20
Тип дисперсии	Анионная
Размер частиц, мкм	0,1
Пластификатор	Отсутствует
Разбавляемость водой	Хорошая
Морозоустойчивость	Неморозоустойчивая
Поверхностное натяжение, мН/м, не более	33
Условная вязкость по ВЗ-4, с, не менее	15

Acronal 290 D – анионная средневязкая дисперсия сополимера бутилакрилата и стирола. Обладает отличной совместимостью с наполнителями и высокой пигментоемкостью.

Таблица П 4.8
Технические характеристики дисперсии Acronal 290 D

Наименование показателя	Значение
Содержание сухого остатка, %	50 ± 1
Вязкость при 23 °C при скорости сдвига 100 с ⁻¹ , мПа·с	700–1500
pH	7,5–9,0
Минимальная температура пленкообразования, °C	Около 20
Средний размер частиц, мкм	Около 0,1
Плотность, г/см ³	Около 1,04
Морозостойкость	Неморозостойкая
Плотность пленки, г/см ³	Около 1,08
Водопоглощение после 24 ч, %	Около 10

ЛИТЕРАТУРА

1. Прокопчук, Н. Р. Химия и физика пленкообразующих веществ: учеб. пособие / Н. Р. Прокопчук, А. Л. Шутова, П. П. Казаков. – Минск : БГТУ, 2014. – 365 с.
2. Химия и физика пленкообразующих веществ. Лабораторный практикум по одноименному курсу для студентов специальности 1-48 01 02 / Н. Р. Прокопчук, Е. И. Грушова, Ж. С. Шашок, А. В. Кучук. – Минск : БГТУ, 2003. – 59 с.
3. Геллер, Б. Э. Практическое руководство по физикохимии волокнообразующих полимеров: уч. пособие для вузов / Б. Э. Геллер, А. А. Геллер, В. Г. Чиртулов. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Химия, 1996. – 432 с.
4. Дринберг, С. А. Растворители для лакокрасочных материалов: справочник / С. А. Дринберг, Э. Ф. Ицко. – 3-е изд., перераб. и доп. – СПб.: Химиздат, 2003. – 216 с.
5. Карякина, М. И. Физико-химические основы процессов формирования и старения покрытий / М. И. Карякина. – М.: Химия, 1980. – 216 с.
6. Сорокин, М. Ф. Химия и технология пленкообразующих веществ / М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шодэ, З. А. Кочнова. – М.: Химия, 1981. – 448 с.
7. Стойе, Д. Краски, покрытия и растворители / Д. Стойе, В. Фрейтаг; пер. с англ.; под ред. Э. Ф. Ицко. – СПб.: Профессия, 2007. – 528 с.
8. Тагер, А. А. Физико-химия полимеров / А. А. Тагер. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Науч. мир, 2007. – 576 с.
9. Фомин, Г. С. Лакокрасочные материалы и покрытия: энцикл. междунар. стандартов / Г. С. Фомин. – 2-е изд. – М.: Протектор, 2008. – 751 с.
10. Энциклопедия полимеров: в 3 т. / редкол.: В. А. Кабанов (гл. ред.) [и др.]. – М.: Сов. энцикл., 1972–1977. – Т. 3. – 1977. – 576 с.
11. Яковлев, А. Д. Порошковые краски и покрытия / А. Д. Яковлев, Л. Н. Машляковский. – СПб.: Химиздат, 2000. – 64 с.
12. Яковлев, А. Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий: учеб. для вузов / А. Д. Яковлев. – 3-е изд., перераб. – СПб.: Химиздат, 2008. – 448 с.

13. Брок, Т. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям / Т. Брок, М. Гротэклаус, П. Мишке. – 2-е изд. – М.: Пэйнт-Медиа, 2007. – 548 с.
14. Лакокрасочные покрытия / под ред. Х. В. Четфилда. – М.: Химия, 1968. – 640 с.
15. Мюллер, Б. Лакокрасочные материалы и покрытия. Принципы составления рецептур / Б. Мюллер, У. Пот. – М.: Пейнт-Медиа, 2007. – 564 с.
16. Салистый, С. М. Влияние сиккативов на пленкообразование аллиловых эфиров / С. М. Салистый, М. М. Могилевич // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1983. – № 3. – С. 26–27.
17. Гербредер, А. В. Некоторые особенности применения сиккативов / А. В. Гербредер // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2005. – № 11. – С. 7–11.
18. Фалькович, М. М. Электролитический способ получения сиккативов / М. М. Фалькович // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1973. – № 6. – С. 9–11.
19. Зомборн, Р. Добавки / Р. Зомборн. – 2-е изд. – М.: Пейнт-Медиа, 2007. – 88 с.
20. Горин, В. П. Выбор нетоксичных композиций сиккативов / В. П. Горин, Г. А. Бугров, Р. Р. Попенкер // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1981. – № 6. – С. 35–37.
21. Yoshida, K. Synthesis and flexibility-hardness of polymer coatings based on melamine with mesogenic groups / K. Yoshida, T. Anyashiki, T. Kakuchi // Prog. Org. Coat. – 2005. – Vol. 52, no. 3. – P. 227–237.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ.....	4
ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ	6
Раздел 1. ПОНЯТИЕ О ПОЛИМЕРАХ. МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА И МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ	11
Лабораторная работа № 1. Определение молекулярной массы полимера вискозиметрическим методом	19
Лабораторная работа № 2. Определение молекулярной массы эпоксидных смол	24
Лабораторная работа № 3. Определение молекулярной массы линейных полиэфиров	26
Лабораторная работа № 4. Определение молекулярной массы полиамидов	28
Раздел 2. ПРОЦЕССЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ.....	31
Лабораторная работа № 5. Изучение механизма блочной полимеризации метилметакрилата в присутствии инициатора	34
Лабораторная работа № 6. Изучение механизма получения сополимера метилметакрилата со стиролом в присутствии персульфата аммония	36
Лабораторная работа № 7. Изучение кинетики блочной полимеризации стирола.....	38
Лабораторная работа № 8. Изучение кинетики полимеризации растительных масел	40
Лабораторная работа № 9. Определение кинетики и глубины процесса поликонденсации при получении полиэфирных смол линейного строения	42
Лабораторная работа № 10. Определение кинетики и глубины процесса поликонденсации при получении полиэфирных смол разветвленного строения.....	46

Раздел 3. РАСТВОРИМОСТЬ ПОЛИМЕРОВ.	
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ С ПОЛИМЕРАМИ.	
РАСТВОРЫ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ	48
Лабораторная работа № 11. Оценка термодинамического сродства пленкообразователя и растворителей различной химической природы	52
Лабораторная работа № 12. Расчет параметров растворимости пленкообразователей различной химической природы	53
Лабораторная работа № 13. Изучение влияния природы растворителя на скорость набухания полимера	55
Лабораторная работа № 14. Подбор смесевых растворителей для олигомеров различной природы, расчет смесевых параметров растворимости	58
Раздел 4. ФИЗИКОХИМИЯ ПЛЕНКООБРАЗОВАНИЯ	63
Лабораторная работа № 15. Изучение кинетики процесса окислительной полимеризации алкидных олигомеров при формировании покрытий на их основе	69
Лабораторная работа № 16. Изучение влияния природы растворителей на процесс полимеризации алкидных олигомеров при формировании покрытий на их основе	74
Лабораторная работа № 17. Изучение процесса поликонденсации меламиноформальдегидного и алкидного пленкообразователей при формировании покрытий	76
Лабораторная работа № 18. Изучение влияния температуры сушки меламиноалкидных композиций на свойства покрытий.....	79
Лабораторная работа № 19. Исследование процесса пленкообразования без химических превращений из водных дисперсий полимеров и влияние на них коалесцента.....	80
Раздел 5. МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗОВ	84
5.1. Определение кислотного числа.....	84
5.2. Определение гидроксильного числа	84
5.3. Определение аминного числа.....	85
5.4. Определение эфирного числа	86
5.5. Определение степени отверждения покрытий по содержанию в пленке гель-золь-фракции	86
5.6. Определение иодного числа	88

Приложение 1. КОНСТАНТЫ В УРАВНЕНИИ ДЛЯ ВЫЧИСЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПО ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРОВ	91
Приложение 2. ПАРАМЕТРЫ РАСТВОРИМОСТИ ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛЕЙ.....	93
Приложение 3. ПАРАМЕТРЫ РАСТВОРИМОСТИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ	95
Приложение 4. ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ	96
ЛИТЕРАТУРА	103

Учебное издание

**Сабадаха Елена Николаевна
Егорова Анна Леонидовна
Потапчик Александр Николаевич
Прокопчук Николай Романович**

**ХИМИЯ И ФИЗИКА
ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ**

Учебно-методическое пособие

Редактор *Т. Е. Самсанович*
Компьютерная верстка *Т. Е. Самсанович*
Дизайн обложки *Д. А. Кускильдина*
Корректор *Т. Е. Самсанович*

Подписано в печать 25.11.2025. Формат 60×84¹/16.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать ризографическая.
Усл. печ. л. 6,3. Уч.-изд. л. 6,5.
Тираж 35 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.