

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Е. П. Усс, Ж. С. Шашок, А. В. Лешкевич

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

Рекомендовано
учебно-методическим объединением по образованию в области
природопользования и лесного хозяйства в качестве
учебно-методического пособия для студентов учреждений
высшего образования по специальности 6-05-0722-01 «Технология
деревообрабатывающих производств» профилизаций «Технология
деревообработки», «Технология и дизайн мебели»

Минск 2026

УДК [547+678](076.5)(075.8)
ББК 24.2+24.7я73
У78

Рецензенты:

кафедра материаловедения и ресурсосберегающих технологий
УО «Гродненский государственный университет
имени Янки Купалы» (кандидат технических наук,
доцент, заведующий кафедрой *А. А. Скаскевич*);
кандидат технических наук, заместитель начальника
центральной заводской лаборатории инженерно-технического
центра ОАО «Белшина» *С. А. Перфильева*

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

Усс, Е. П.

У78 Органическая химия и высокомолекулярные соединения. Лабораторный практикум : учеб.-метод. пособие для студентов специальности 6-05-0722-01 «Технология деревообрабатывающих производств» профилизаций «Технология деревообработки», «Технология и дизайн мебели» / Е. П. Усс, Ж. С. Шашок, А. В. Лешкевич. – Минск : БГТУ, 2026. – 126 с. ISBN 978-985-897-273-8.

В учебно-методическом пособии изложены краткие теоретические сведения об основных методах синтеза высокомолекулярных соединений по механизмам полимеризации, поликонденсации, полимераналогичных превращений. Представлены методики выполнения лабораторных работ. Приведены схемы применяемых лабораторных установок, порядок проведения лабораторных работ, контрольные теоретические вопросы и практические задания для защиты работ. Особое внимание уделено технике безопасности при выполнении лабораторных работ.

УДК [547+678](076.5)(075.8)
ББК 24.2+24.7я73

ISBN 978-985-897-273-8 © УО «Белорусский государственный технологический университет», 2026
© Усс Е. П., Шашок Ж. С.,
Лешкевич А. В., 2026



ПРЕДИСЛОВИЕ

Издание разработано в соответствии с учебным планом по специальности 6-05-0722-01 «Технология деревообрабатывающих производств» профилизиаций «Технология деревообработки», «Технология и дизайн мебели» и предназначено для углубленного изучения и закрепления знаний студентов, полученных при освоении теоретического курса «Органическая химия и высокомолекулярные соединения».

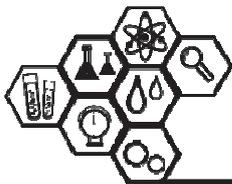
В учебно-методическом пособии приведены основные методики синтеза высокомолекулярных соединений по механизмам полимеризации, поликонденсации, полимераналогичных превращений. Изложены важнейшие методики анализа полимеров и определения их деформационно-прочностных свойств.

В каждой главе содержатся краткие теоретические сведения, методика выполнения работы, область применения получаемого полимера, а также вопросы для допуска и защиты лабораторных работ.

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

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

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



ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Общие правила работы в химической лаборатории

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

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

3. Лаборатории должны быть обеспечены огнетушителем, асбестовым одеялом, ящиком 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 иметься специальный шкаф-аптечка.

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

7. Приступают к работе только после разрешения преподавателя.

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

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

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

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

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

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

Правила работы со стеклянной химической посудой

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

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

б) вставляя стеклянную трубку в резиновую пробку или надевая резиновую трубку на стеклянную посуду, необходимо защитить руки полотенцем для исключения ранения от поломки стекла. Концы трубки рекомендуется смочить водой, глицерином.

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

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

Правила работы с кислотами и щелочами

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

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

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

4. Отработанные кислоты и щелочи следует собирать отдельно в специальные емкости. Запрещается сливать их в раковину!

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

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

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

Правила работы с огне- и взрывоопасными веществами

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

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

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

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

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

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

Особенно опасны пары ртути. Пролитую ртуть (даже в минимальных количествах) необходимо сразу же убрать при помощи

стеклянной ловушки с резиновой грушей. Место, где была пролита ртуть, следует обработать 3%-ным раствором перманганата калия или 20%-ным водным раствором хлористого железа.

Правила работы со сжатыми газами и электроприборами

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

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

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

Первая помощь пострадавшим

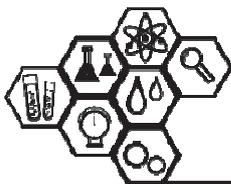
1. При отравлении пострадавшего необходимо быстро вывести из загазованной атмосферы на свежий воздух. В случае потери сознания следует сделать искусственное дыхание.

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

3. В случае химических ожогов нужно удалить с кожи химическое вещество, а затем пораженный участок тела обработать этиловым спиртом.

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

5. При поражении электрическим током, если пострадавший остался под его воздействием, 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.



СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ ПО РЕАКЦИЯМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

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

В полимеризацию вступают только соединения, имеющие кратные связи, например $R_2C=CR_2$, $RC\equiv CR$, $R_2C=O$, $RC\equiv N$, или циклы, раскрывающиеся при росте полимерных цепочек (рис. 1.1).

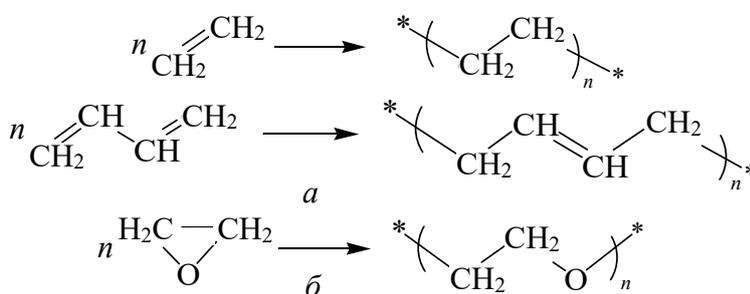


Рис. 1.1. Примеры мономеров, вступающих в реакцию полимеризации: *a* – соединения, содержащие кратные связи; *б* – циклические соединения

1.1. Радикальная полимеризация

Радикальная полимеризация является одним из наиболее распространенных методов синтеза полимеров. Реакции радикальной полимеризации относятся к группе цепных реакций и характеризуются наличием трех элементарных стадий:

- образование активного центра (инициирование реакции);
- рост цепи;
- обрыв цепи.

Инициирование радикальной полимеризации заключается в образовании в реакционной системе активного центра – свободных радикалов, способных начинать рост молекулярной цепи. Образование активного центра может осуществляться следующими путями.

1. Термическое инициирование происходит под действием высоких температур (~150°C). Этот способ инициирования используется довольно редко. Разрыв связи в мономере идет следующим образом (рис. 1.2).

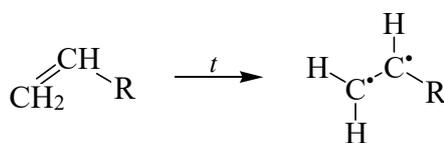


Рис. 1.2. Термическое инициирование реакции радикальной полимеризации

2. Фотохимическое инициирование осуществляется под действием света, УФ-излучения с длиной волны $\lambda < 400$ нм. Если мономер не может поглощать излучения из данного диапазона, то для образования радикала в мономер вводят фотосенсибилизатор – соединение, передающее энергию молекуле, непосредственно не поглощающей излучение.

3. Радиационное инициирование протекает под действием излучений высоких энергий, т. е. рентгеновского излучения, фотонов, γ -лучей, потока ускоренных электронов и т. д.

4. Химическое инициирование осуществляется благодаря введению в полимеризационную систему в небольшом количестве (до 1%) специальных добавок (инициаторов), которые при нагревании легко распадаются с образованием свободных радикалов. Данный способ чаще всего используется в промышленности. В качестве инициаторов применяют различные классы соединений, но наиболее распространенными являются органические и неорганические пероксиды, а также азо- и диазосоединения. Самым распространенным инициатором считается пероксид бензоила (рис. 1.3).

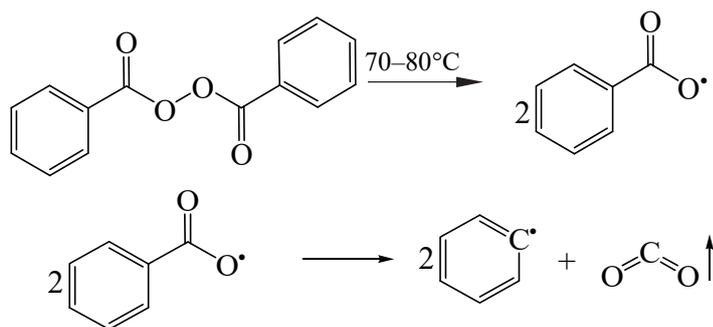


Рис. 1.3. Схема разложения пероксида бензоила при химическом инициировании реакции радикальной полимеризации

5. Окислительно-восстановительные системы (рис. 1.4) включают инициатор и промотор. В результате окислительно-восстановительной реакции образуются свободные радикалы, инициирующие полимеризацию. Чаще всего в качестве таких систем применяют пероксиды или гидропероксиды с закисными солями металлов с переменной валентностью (реактив Фентона). Температура инициирования при этом снижается до 50°C , а иногда и до комнатной температуры.

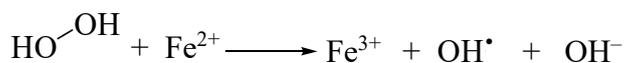


Рис. 1.4. Схема инициирования реакции радикальной полимеризации с помощью окислительно-восстановительных систем

Стадия инициирования заканчивается присоединением к образовавшемуся свободному радикалу одной молекулы мономера (рис. 1.5).

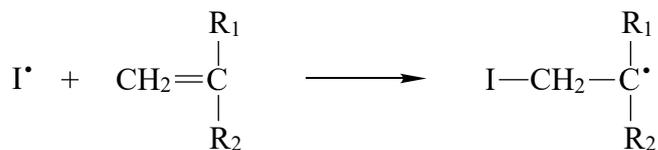


Рис. 1.5. Схема химического инициирования мономера в общем виде

Рост цепи заключается в последовательном присоединении молекул мономера к активному центру (в случае радикальной полимеризации – это свободный радикал) растущей макромолекулы (рис. 1.6).

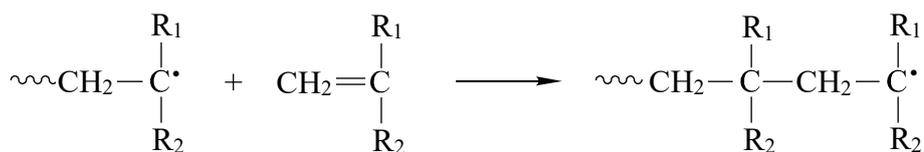


Рис. 1.6. Схема реакции роста цепи при радикальной полимеризации

В результате реакции роста цепи происходит гомолитический разрыв π -связи в молекуле мономера и образуется новая σ -связь с неспаренным электроном свободного радикала. При этом неспаренный электрон локализуется на концевом атоме углерода присоединившегося мономера.

Обрыв цепи приводит к стабилизации растущих полимерных молекул и связан с исчезновением неспаренного электрона. Обрыв цепи при радикальной полимеризации протекает в основном по двум механизмам:

– реакция рекомбинации (рис. 1.7, *a*), при которой соударение двух радикалов приводит к объединению неспаренных электронов и образованию связи между ними;

– реакция диспропорционирования (рис. 1.7, *б*), когда происходит взаимодействие двух макрорадикалов с отщеплением атома водорода или галоида от концевго звена одного радикала и переходом его к другому радикалу. При этом образуются две макромолекулы, одна из которых содержит в концевой группировке двойную связь.

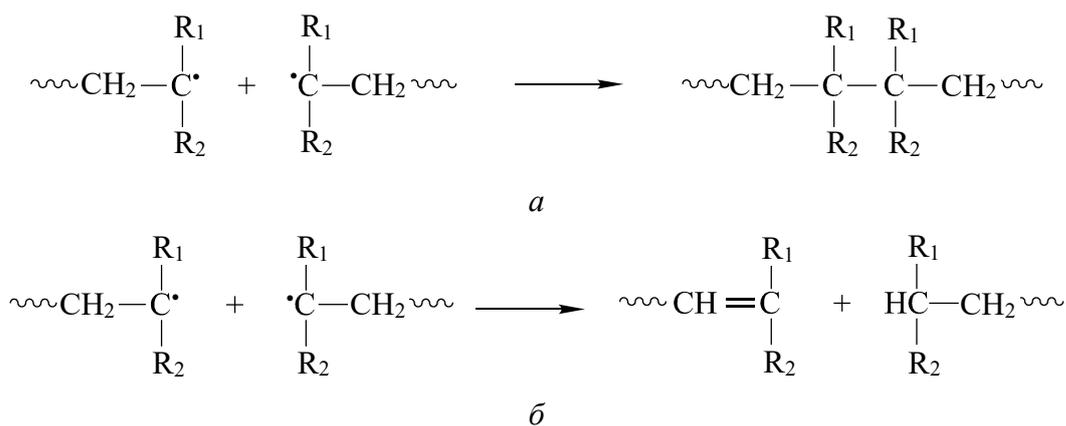


Рис. 1.7. Обрыв цепи при радикальной полимеризации по механизмам рекомбинации (*a*) и диспропорционирования (*б*)

Обе реакции обрыва цепи протекают параллельно, но одна из них все же является основной, это определяется природой исходного мономера. Обрыв цепи может происходить при любой длине растущей макромолекулы, поэтому в процессе полимеризации образуются макромолекулы различной длины.

1.2. Ионная полимеризация

Ионная полимеризация – это цепной процесс, в котором присоединение мономера к растущей цепи происходит гетеролитически, а активными центрами на концах растущих цепей являются ионы, образующие с противоионами ионные пары.

Процессы ионной полимеризации обладают некоторыми особенностями:

- 1) в реакциях используется не инициатор, а катализатор;
- 2) ионная полимеризация характеризуется высокой чувствительностью к природе реакционной среды, и ее изменение влияет и на скорость отдельных стадий процесса, и на механизм реакции полимеризации;
- 3) при ионной полимеризации происходит гетеролитический разрыв связи в молекуле мономера под влиянием полярных агентов, а сами процессы полимеризации протекают с участием образовавшихся катионов и анионов.

1.2.1. Катионная полимеризация

При катионной полимеризации растущая цепочка, т. е. активный центр, имеет положительный электрический заряд. В качестве катализаторов процессов катионной полимеризации используются вещества, являющиеся акцепторами электронов. Катализаторы могут быть разделены на несколько групп:

- протонные кислоты (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl , HBr , HClO_4 и др.);
- апротонные кислоты (кислоты Льюиса или реагенты Фриделя – Крафтса) (BF_3 , BCl_3 , AlCl_3 , AlBr_3 , TiCl_4 , SnCl_4 , FeCl_3).

Как и радикальная полимеризация, катионная состоит из следующих стадий: иницирование, рост цепи, обрыв цепи.

Иницирование. Реакция иницирования катализатора заключается во взаимодействии катиона с мономером. В простых и

редких случаях катион образуется при диссоциации непосредственно самого катализатора. Активным центром катионной полимеризации является трехвалентный положительно заряженный атом углерода (R_2C^+).

Рост цепи. Рост цепи при катионной полимеризации осуществляется по обычной схеме, при этом на конце цепи находится положительный заряд. При катионной полимеризации присоединение молекул мономера всегда происходит отрицательно заряженной метиленовой группой, поэтому все звенья присоединяются по типу «голова к хвосту», а следовательно, образующийся полимер имеет регулярную структуру.

Обрыв цепи при катионной полимеризации осуществляется мономолекулярно, либо путем отщепления катализатора, либо путем отщепления каталитического комплекса.

Катионная полимеризация имеет преимущество по сравнению с радикальной, поскольку при катионной полимеризации достигается не только более высокая скорость процесса, но и образуется полимер более регулярной структуры. Последний факт объясняется тем, что при катионной полимеризации катализатор участвует на всех стадиях процесса, а поэтому присоединение молекул мономера друг к другу осуществляется по типу «голова к хвосту».

1.2.2. Анионная полимеризация

Особенностью процессов анионной полимеризации является то, что наряду с реакциями, где активным центром выступают карб-анионы (частицы с трехвалентным отрицательно заряженным атомом углерода), протекают процессы, в которых одновременно осуществляются различные иницирующие полимеризацию группировки. Процессы анионной полимеризации идут при использовании широкой гаммы различных катализаторов основного характера:

- 1) щелочные металлы (K, Na, Li, Cs, Rb);
- 2) производные щелочных и щелочноземельных металлов (элементов 1-й и 2-й групп Периодической системы) (например, алкоголяты и амиды щелочных металлов, металлоорганические соединения).

Иницирование анионной полимеризации осуществляется различными путями, которые зависят от используемого катализатора. Процессы иницирования анионной полимеризации до-

статочны сложны, и в каждом конкретном случае работает свой механизм.

Рост цепи при анионной полимеризации осуществляется по обычной схеме, т. е. на конце растущего активного центра сохраняется отрицательный заряд, а молекулы мономера последовательно присоединяются к макроаниону.

Обрыв цепи. Обрыв цепи при анионной полимеризации полярных мономеров протекает главным образом с участием примесей и противоионов. Принципиальной особенностью процессов анионной полимеризации является то, что часто они являются безобрывными, т. е. в определенных условиях они протекают без элементарных реакций обрыва и передачи цепи – растущий анион и противоион создают достаточно устойчивые ионные пары, которые находятся в полимерном веществе довольно продолжительное время, а активность существующего аниона постепенно убывает вследствие взаимодействия с примесями, находящимися в системе, изомеризации или каких-то других процессов. Образующиеся в результате таких процессов полимеры называются «живыми», а сам процесс безобрывной полимеризации – «живой» полимеризацией.

1.3. Способы проведения полимеризации

В лабораторных и промышленных условиях процессы полимеризации реализуются следующими способами:

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

Полимеризация в массе мономера, или блочная полимеризация, осуществляется, когда мономер находится в жидком или газообразном агрегатном состоянии. Если образующийся в ходе реакции полимер не растворяется в исходном мономере, то он постепенно осаждается в виде порошка или пористых частиц на дне реактора. Если же полимер может растворяться в мономере, то в результате процесса образуется смешанная масса или блок запolyмеризовавшегося материала. Такую полимеризацию можно осуществлять по периодическому или непрерывному способу. Именно периодический способ дал название блочной полимеризации,

поскольку процессы такого типа приводят к получению полимера в виде монолитного блока, форма которого соответствует форме реакционного сосуда.

К преимуществам блочной полимеризации относятся:

- 1) чистота получаемого материала;
- 2) высокие оптические и диэлектрические свойства, что позволяет использовать полученные полимеры для электроизоляции и в качестве органических стекол.

Недостатком периодического способа блочной полимеризации является необходимость быстрого отвода тепла, выделяющегося при реакции. Сложность отвода тепла в этом случае объясняется тем, что расплавы полимеров характеризуются достаточно высокой вязкостью и низкой теплопроводностью.

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

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

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

Достоинствами полимеризации в растворе являются:

- протекание процесса в более мягких условиях в сравнении с блочной полимеризацией;
- более низкая вязкость реакционной смеси, что облегчает перемешивание и отвод избыточного тепла.

К недостаткам данного способа относятся:

- 1) более сложная технологическая схема;
- 2) большие затраты (очистка, сушка и регенерация растворителя, подготовка катализаторов, промывка готового полимера, затраты на обеспечение пожаро- и взрывобезопасности, экологической безопасности).

Полимеризация в эмульсии (собственно эмульсионная, или латексная) – это наиболее распространенный промышленный способ, при котором мономер предварительно диспергируется в воде, практически не растворяющей ни мономер, ни образующийся полимер, в результате чего и получается эмульсия мономера. Для придания эмульсии устойчивости вводят эмульгаторы, в качестве которых используются различные мыла или поверхностно-активные вещества (ПАВ) – олеаты щелочных металлов, натриевые соли ароматических и высокомолекулярных жирных сульфокислот и др.

Преимуществами эмульсионной полимеризации являются:

- высокая скорость процесса и высокая степень полимеризации полимера, а также выход полимера;
- возможность проведения процесса полимеризации при более низких температурах;
- образование полимера, который имеет более высокую молекулярную массу;
- образование полимера, имеющего более узкое молекулярно-массовое распределение.

К недостаткам такого способа относятся:

- 1) сложная технологическая схема, что обусловлено введением большого количества веществ;
- 2) присутствие в полимеризационной системе большого числа компонентов, что обуславливает высокую зольность получаемого продукта, т. е. продукт является загрязненным, а это объясняет плохие диэлектрические свойства материалов.

Полимеризация в суспензии по технологическому оформлению аналогична эмульсионной полимеризации, но, в отличие от последней, образование полимера происходит не в мицеллах, а в каплях чистого мономера.

Достоинства полимеризации в суспензии заключаются в следующем:

- высокие диэлектрические характеристики по сравнению с полимерами, полученными в эмульсии;
- изготовление изделий, которые характеризуются большей степенью прозрачности.

Недостатком метода суспензионной полимеризации является то, что получаемые таким способом полимеры необходимо отмыть от остатков эмульгатора.

Данным методом в промышленности получается поливинилхлорид, поливинилацетат, полистирол, полиметилметакрилат.

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

Лабораторная работа № 1 БЛОЧНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ ИНИЦИАТОРА

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

Исходные вещества: 10 г метилметакрилата (рис. 1.8); 0,05 г пероксида бензоила (рис. 1.9).

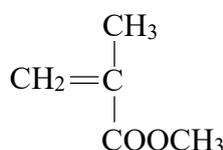


Рис. 1.8. Метилметакрилат

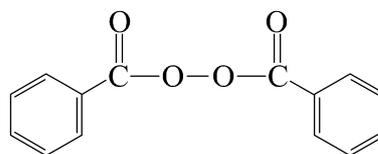


Рис. 1.9. Пероксид бензоила



Метилметакрилат представляет собой бесцветную жидкость с характерным запахом. Непосредственно метилметакрилат является горючим, легковоспламеняющимся продуктом, поэтому при работе с ним необходимо тщательно соблюдать правила противопожарной безопасности. С воздухом пары метилметакрилата образуют взрывоопасные смеси, поэтому в рабочем помещении не должно быть открытого пламени и искр. Попадая через дыхательные пути и кожу в организм человека, метилметакрилат может оказывать угнетающее действие на центральную нервную систему, печень, почки; вызывать аллергические реакции глаз, кожи, носа, горла. Кроме того, метилметакрилат может быть причиной сильной головной боли, тошноты, дерматита при длительном или многократном контакте.



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

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

Порядок выполнения работы

1. Указанное количество пероксида бензоила растворить в метилметакрилате.

2. Полученным раствором с помощью шприца заполнить ампулы из тугоплавкого стекла не более чем на $\frac{3}{4}$ объема. Заполненные ампулы составить в стакан объемом 250 мл.

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

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

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

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

Задание

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

Вопросы для допуска к лабораторной работе

1. К какому типу инициирования относится инициирование с помощью пероксида бензоила? Приведите схему распада пероксида бензоила.

2. Назовите основные элементарные стадии радикальной полимеризации метилметакрилата.
3. Какие правила техники безопасности надо соблюдать при работе с метилметакрилатом и пероксидом бензоила?
4. Перечислите достоинства и недостатки блочной полимеризации.
5. Назовите области использования полиметилметакрилата.

Лабораторная работа № 2 ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Цель работы: провести радикальную полимеризацию стирола в различных растворителях и оценить их влияние на молекулярную массу полимера.

Исходные вещества: 20 г стирола (рис. 1.10); 0,4 г пероксида бензоила; 10 г четыреххлористого углерода; 10 г бензола; 10 г ацетона; петролейный эфир; хлороформ (или толуол).

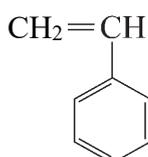


Рис. 1.10. Стирол



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

Оборудование: круглодонные колбы емкостью 100 мл (3 шт.); мерная колба на 25 мл; шариковые холодильники (3 шт.); химические стаканы объемом 100 и 250 мл; фарфоровые чашки (3 шт.); капиллярный вискозиметр Уббелоде или ВПЖ-2 с $d = 0,56$ мм; секундомер; водяная баня; термометр; сушильный шкаф; водоструйный насос; весы; стеклянный фильтр; пипетка; шпатель; часовое стекло.

Радикальная полимеризация полистирола в различных растворителях

Порядок выполнения работы

1. В стакан поместить 20 г стирола и 0,3 г инициатора.
2. Полученный раствор разделить на три равные части и загрузить в три круглодонные колбы.
3. Затем в каждую колбу налить по 40 г одного из растворителей (четырёххлористый углерод, бензол, ацетон), соединить их с обратными холодильниками и нагреть на водяной бане при 90–95°C в течение 3 ч.
4. По окончании реакции колбы охладить и осадить полимеры в 5–7-кратный избыток петролейного эфира в стакане емкостью 250 мл.
5. Полученные полимеры поместить в фарфоровые чашки и сушить в сушильном шкафу до постоянной массы.

Определение молекулярной массы полимера вискозиметрическим методом

Вискозиметрический метод основан на зависимости вязкости растворов полимеров от величины молекулярной массы.

Порядок выполнения работы

1. Вискозиметрические измерения провести в растворе хлороформа (или толуола) при 20°C при различных концентрациях полимера.
2. Первоначально измерить время истечения чистого растворителя. Для этого в чистый сухой вискозиметр налить 5 см³ предварительно очищенного растворителя, установить вискозиметр вертикально по отвесу в термостате так, чтобы измерительный шарик был погружен в термостатирующую жидкость, и термостатировать в течение 10–15 мин, поддерживая температуру с точностью не менее ±0,1°C. Трубку вискозиметра закрыть колпачком и посредством присоединенной резиновой груши засосать растворитель через капилляр в измерительный шарик. Затем передавить растворитель из измерительного шарика в резервуар. Операцию повторить 2–3 раза и вновь заполнить растворителем измерительный шарик выше отметки *A*. С трубки снять колпачок и по секундомеру фиксировать время прохождения мениска растворителя от верхней метки *A* до нижней метки *B* измерительного шарика. Время истечения

растворителя определить не менее 5 раз и рассчитать среднее значение. Разброс не должен различаться более чем на 0,2–0,4 с. Время истечения растворителя должно составлять примерно 80–100 с.

3. После определения времени истечения растворителя вискозиметр извлечь из термостата, вылить через трубку растворитель, ополоснуть чистым ацетоном, втягивая его через капилляр с помощью груши, и высушить, просасывая через вискозиметр воздух водоструйным насосом.

4. Для приготовления раствора полимера взвесить на весах 0,25 г переосажденного и высушенного до постоянной массы полимера и растворить в 20 см³ растворителя, налитого в мерную колбу емкостью 25 см³. После полного растворения полимера растворитель долить до метки, тщательно перемешать и отфильтровать через стеклянный фильтр. В сухой вискозиметр с помощью градуированной пипетки внести 5 см³ приготовленного раствора полимера. Вискозиметр установить в термостат и несколько раз промыть раствором полимера капилляр и измерительный шарик. После термостатирования в течение 10–15 мин определить время истечения раствора полимера.

5. Исходный раствор полимера должен иметь относительную вязкость $\eta / \eta_0 \approx 1,5$. Если исходный раствор имеет вязкость $\eta / \eta_0 > 1,5$, то раствор разбавить в вискозиметре, добавляя определенное количество растворителя. Если $\eta / \eta_0 < 1,5$, то приготовить более концентрированный раствор полимера. Затем в вискозиметр последовательно добавить 0,75; 1,00; 1,25; 2,00 и 4,00 см³ растворителя, тщательно перемешать и промыть капилляр и измерительный шарик вискозиметра. После каждого разбавления измерить время истечения раствора полимера.

6. Измерение вязкости с помощью вискозиметра ВПЖ-2 аналогично измерениям на вискозиметре Уббелоде, однако объем заливаемого в вискозиметр раствора (растворителя) должен быть во всех измерениях постоянным. Приготовить серию растворов полимера с различной концентрацией и определить время истечения, начиная с раствора меньшей концентрации. В вискозиметр, установленный в термостате, добавить 10 см³ раствора. После термостатирования в течение 10–15 мин на отводную трубку вискозиметра надеть резиновую трубку с грушей и передавить раствор в измерительный шарик выше отметки А. Затем при открытой трубке определить время истечения раствора. После измерений виско-

зиметр промыть 2–3 раза следующим по порядку раствором. После окончания измерений вискозиметр вынуть из термостата и через трубку вылить раствор полимера. Вискозиметр несколько раз промыть растворителем и вновь проверить время истечения растворителя. Среднее значение времени истечения растворителя должно воспроизводиться с точностью до 0,2–0,3 с.

7. Для растворителя и каждого раствора полимера найти среднее значение времени истечения из пяти измерений. Концентрацию раствора полимера рассчитать по формуле

$$c = \frac{g \cdot V_1}{V \cdot (V_1 + V_2)} \cdot 100\%,$$

где g – навеска полимера, г; V_1 , V , V_2 – соответственно объемы исходного раствора, помещенного в вискозиметр, растворителя, израсходованного для приготовления раствора полимера, и растворителя, добавленного в вискозиметр при разбавлении, см³.

8. Предельное число вязкости $[\eta]$ определить из графика зависимости $\eta_{\text{уд}} / c$ от c путем графического экстраполирования значений $\eta_{\text{уд}} / c$ к нулевой концентрации. Удельной вязкостью $\eta_{\text{уд}}$ называют отношение разности вязкостей раствора и растворителя к вязкости растворителя:

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{t - t_0}{t_0},$$

где t , t_0 – время истечения соответственно чистого раствора и растворителя, с.

9. Средневязкостную молекулярную массу M полимера вычислить по уравнению Марка – Куна – Хаувинка:

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

где K , α – константы для данной системы полимер – растворитель при определенной температуре. При вискозиметрических измерениях в хлороформе $K = 0,63 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 0,8$ (в толуоле $K = 0,71 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 0,73$).

10. Результаты измерений занести в таблицу.

Форма для записи результатов

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



Применение полистирола. Наиболее часто полистирол служит для изготовления канцтоваров, игрушек, контейнеров, упаковки и посуды для пищевой промышленности, корпусов техники, упаковки для косметики, элементов оборудования сантехнического назначения, торгового и выставочного оборудования, объемных изделий в дизайне и наружной рекламе, отделочных материалов в строительстве. Ударопрочный полистирол и его модификации получили широкое применение в сфере бытовой техники и электроники (корпусные элементы бытовых приборов). Из ударопрочного полистирола изготавливают мебельные ящики, детали детской мебели, сиденья табуреток. Из АБС-пластика производят опоры мебели, фурнитуру, мебельные изделия больших размеров, особенно для кухни и медицинских учреждений. Большое количество полистирола идет на производство пенополистирола.

Задания

1. Написать схемы реакций всех элементарных стадий процесса полимеризации стирола, в том числе и передачи цепи на растворитель.
2. Объяснить влияние природы растворителя на выход полимера и его молекулярную массу.
3. Определить выход полимера.

Вопросы для допуска к лабораторной работе

1. Какие существуют способы инициирования?
2. Как влияют реакции передачи цепи при радикальной полимеризации на молекулярную массу полимеров?
3. Какие правила техники безопасности следует соблюдать при работе со стиролом?
4. Назовите области использования полистирола и сополимеров на его основе.

Лабораторная работа № 3 ГРАНУЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

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

Исходные вещества: 10 г метилметакрилата; 0,1 г пероксида бензоила; 60 г дистиллированной воды; 0,34 г поливинилового спирта.

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

Порядок выполнения работы

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

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

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

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

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

6. Температуру нагревания рекомендуется поддерживать точно 80°C, не допуская перегрева. Процесс полимеризации обычно заканчивается через 3–4 ч после установления указанной температуры.

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

Задания

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

2. Описать уравнениями реакций механизм получения полиметилметакрилата.

Вопросы для допуска к лабораторной работе

1. Каковы достоинства и недостатки суспензионной полимеризации? Назовите отличия суспензионной полимеризации от эмульсионной.
2. В чем особенность полимеров, полученных полимеризацией в суспензии?
3. Какие стабилизаторы суспензии используют при проведении суспензионной полимеризации?
4. Опишите основные элементарные стадии радикальной полимеризации метилметакрилата.
5. Назовите области использования полиметилметакрилата.

Лабораторная работа № 4 ПОЛУЧЕНИЕ СОПОЛИМЕРА МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА СО СТИРОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ ПЕРСУЛЬФАТА АММОНИЯ

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

Исходные вещества: 15 г метилметакрилата (см. рис. 1.8 на с. 18); 15 г стирола (см. рис. 1.10 на с. 20); 0,5 г персульфата аммония; 100 г дистиллированной воды; концентрированная соляная кислота; 0,5 н. спиртовой раствор КОН; фенолфталеин.

Оборудование: трехгорлая колба емкостью 0,5 л, снабженная механической мешалкой с гидравлическим затвором, термометром и обратным холодильником (рис. 1.11); воронка Бюхнера; водяная баня; химический стакан емкостью 50 мл (2 шт.); конические колбы (3 шт.); фильтровальная бумага; пипетка; индикаторная бумага; электрическая плитка; термошкаф; технические весы.

Получение сополимера метилметакрилата со стиролом

Порядок выполнения работы

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

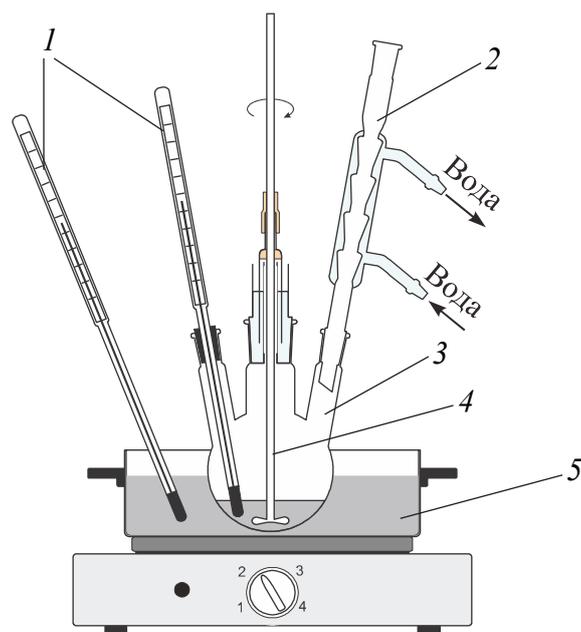


Рис. 1.11. Схема лабораторной установки:
 1 – термометр; 2 – обратный холодильник;
 3 – трехгорлая колба; 4 – мешалка; 5 – водяная баня

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

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

4. Полученный порошкообразный продукт частями отфильтровать на воронке Бюхнера, промыть несколько раз водой до нейтральной реакции промывных вод, высушить при температуре $40\text{--}50^{\circ}\text{C}$ и взвесить.

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

Определение эфирного числа

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

Порядок выполнения работы

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

2. В третью колбу налить такое же количество раствора (контрольный опыт). К колбам присоединить обратные холодильники. После чего колбы нагревать на водяной бане в течение 3 ч.

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

4. Эфирное число рассчитать по формуле

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

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

Задания

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

Вопросы для допуска к лабораторной работе

1. Приведите основные особенности процессов сополимеризации.
2. Назовите типы сополимеров.
3. Перечислите основные элементарные стадии радикальной сополимеризации.

Лабораторная работа № 5 ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ БЛОЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

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

Исходные вещества: 6 мл перегнанного стирола; 0,1–0,4 г пероксида бензоила; 6,5 г иода; 8 г брома; ледяная уксусная кис-

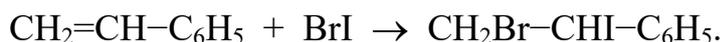
лота; 0,1 н. раствор тиосульфата натрия; 1%-ный раствор крахмала; 10%-ный раствор иодистого калия; 20 мл хлороформа; дистиллированная вода.

Оборудование: ампулы (3 шт.); медицинский шприц; термостат; спиртовка; штатив для пробирок; мерная колба объемом 1 л; коническая колба с притертой пробкой (2 шт.).

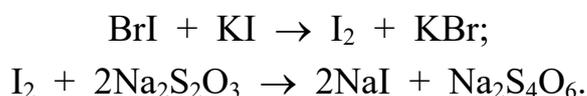
Порядок выполнения работы

1. В 6 мл стирола растворить 0,1–0,4 г пероксида бензоила и залить раствор в три ампулы по 2 мл в каждую с помощью шприца. Ампулы запаять и поставить в термостат при температуре 80°C. По истечении 1 ч вынуть и вскрыть сначала одну ампулу, через 2 ч достать и вскрыть вторую ампулу, через 3 ч – третью. Извлечь полимер и определить в нем содержание свободного мономера (стирола).

2. Определение стирола в полистироле основано на реакции присоединения галогенов по месту двойной связи при взаимодействии раствора полистирола с BrI. Присоединение галоида к стиrolу протекает по следующей реакции:



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



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

3. Для приготовления раствора BrI измельчить 6,5 г иода и поместить в мерную колбу объемом 1 л, прибавить сначала небольшое количество ледяной уксусной кислоты и 8 г брома, а затем долить ледяную уксусную кислоту до метки. Содержимое колбы взбалтывать до полного растворения иода. Приготовить 10%-ный водный раствор иодистого калия, 0,1 н. раствор тиосульфата натрия и 1%-ный раствор крахмала.

4. В коническую колбу с притертой пробкой поместить точную навеску полимера 0,5 г, растворить в 10 мл хлороформа и добавить точно 30 мл приготовленного раствора BrI.

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

По истечении указанного времени в колбы добавить по 20 мл 10%-ного раствора иодистого калия, по 100 мл дистиллированной воды и после тщательного перемешивания оттитровать под 0,1 н. раствором тиосульфата натрия, прибавив несколько капель раствора крахмала. Титрование осуществлять до появления соломенно-желтой окраски.

5. Содержание стирола вычислить по формуле

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

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

Задания

1. Построить график, который характеризует зависимость глубины превращения мономера от продолжительности полимеризации.

2. Описать уравнениями химических реакций механизм получения полистирола полимеризацией в массе.

Вопросы для допуска к лабораторной работе

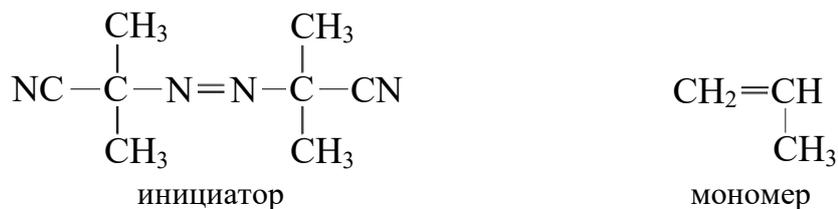
1. Перечислите способы инициирования реакций радикальной полимеризации.

2. Как влияют реакции передачи цепи при радикальной полимеризации на молекулярную массу полимеров?

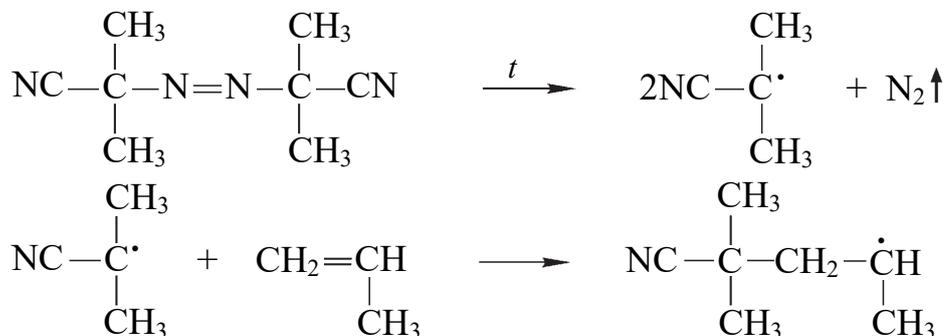
3. Назовите области использования полистирола.

Примеры механизмов реакций полимеризации

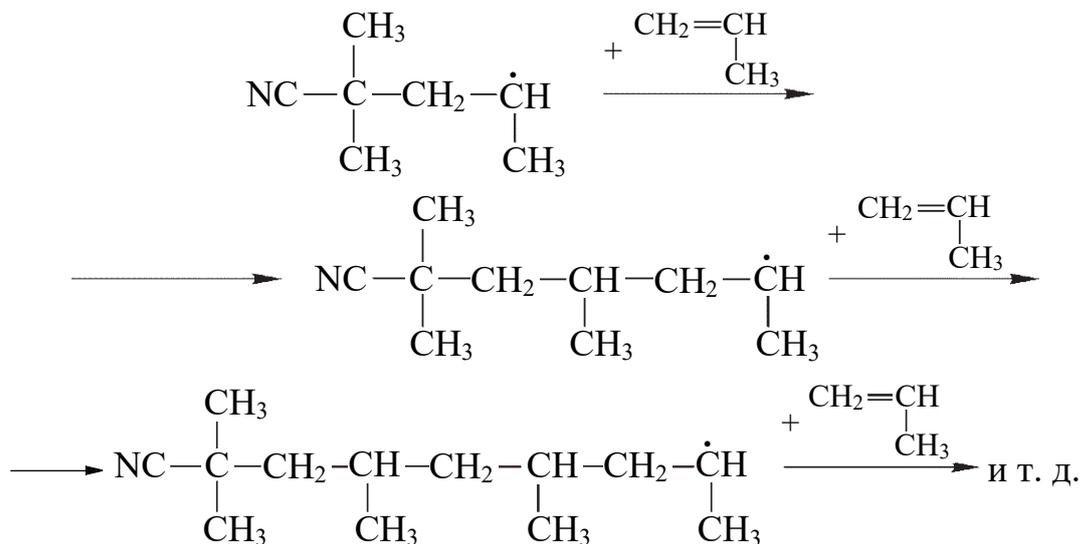
1. Приведите механизм (три стадии) радикальной полимеризации для следующей системы инициатор – мономер:



Стадия 1. Иницирование:

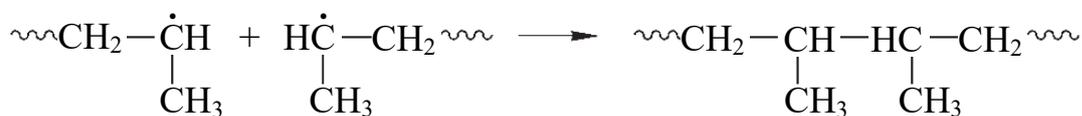


Стадия 2. Рост цепи:



Стадия 3. Обрыв цепи:

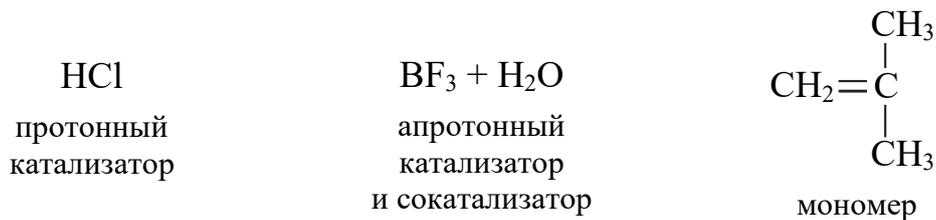
а) рекомбинация



б) диспропорционирование

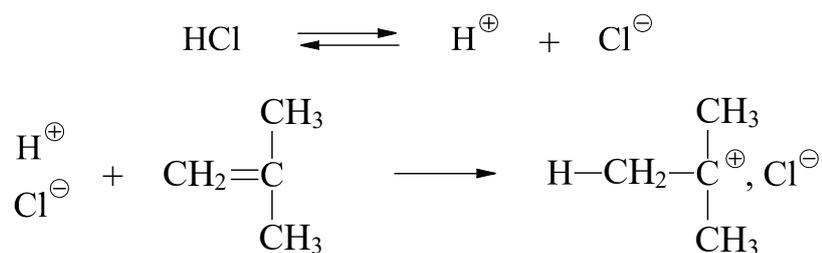


2. Опишите механизм *катионной полимеризации* для мономера в присутствии протонных и апротонных катализаторов:

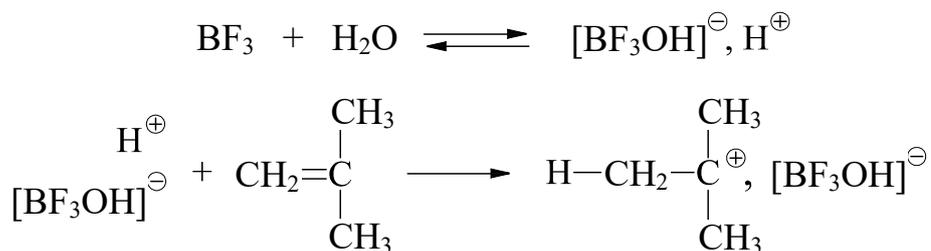


Стадия 1. Инициирование:

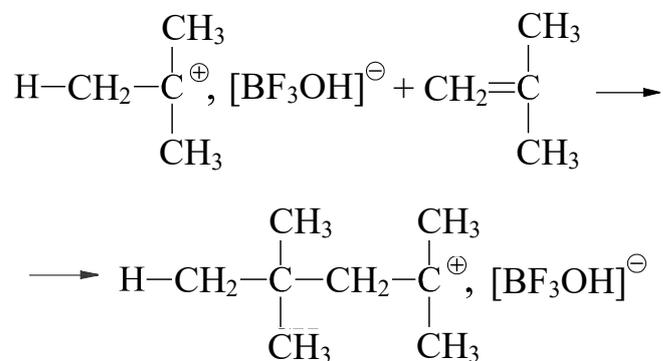
а) в случае протонного катализатора

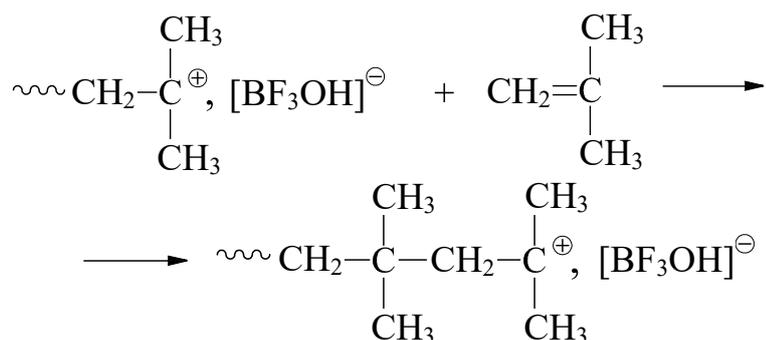


б) при использовании апротонного катализатора и сокатализатора



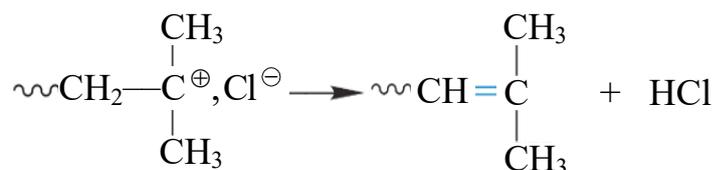
Стадия 2. Рост полимерной цепи будет схожим в случае применения обоих катализаторов, поэтому данную стадию представим с участием каталитического комплекса:



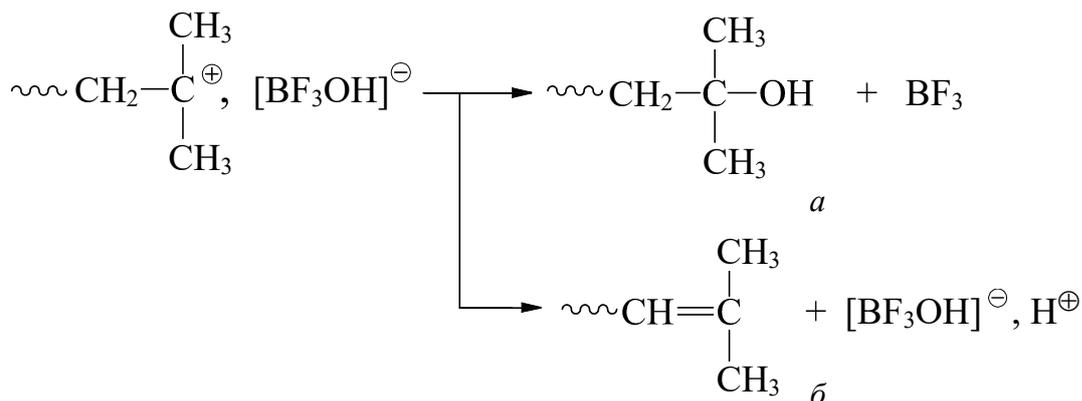


Стадия 3. Обрыв цепи:

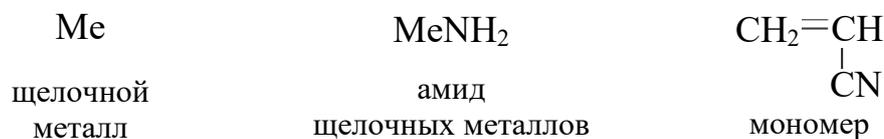
а) в случае протонного катализатора



б) при использовании апротонного катализатора (а) и сокатализатора (б)

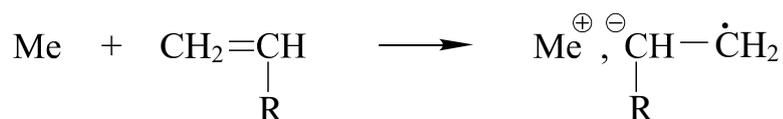


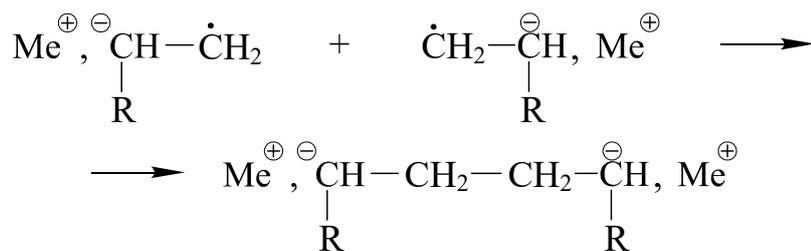
3. Приведите механизм *анионной полимеризации* для мономера в присутствии различных катализаторов: щелочных металлов и амидов щелочных металлов:



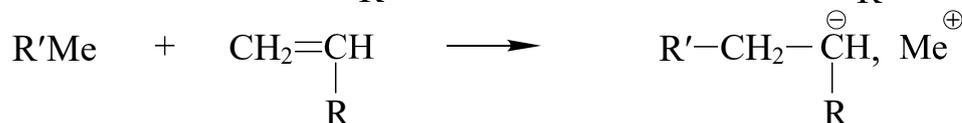
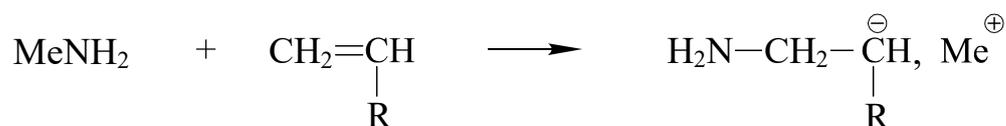
Стадия 1. Иницирование:

а) в случае щелочного металла

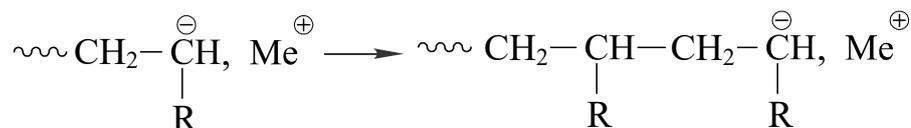




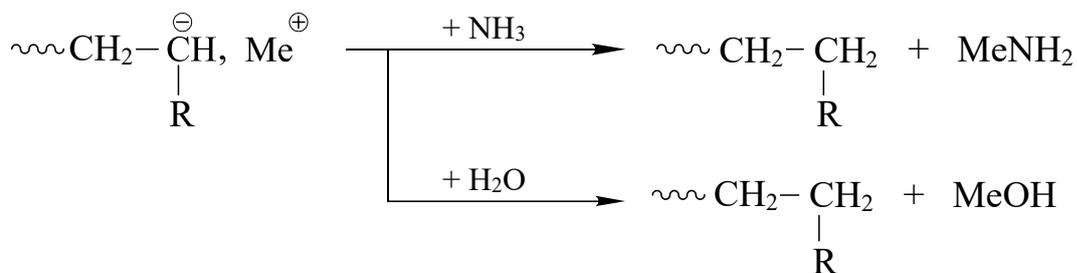
б) при использовании амида щелочного металла



Стадия 2. Рост цепи. Дальнейший механизм образования полимера будет идентичным для обоих катализаторов:



Стадия 3. Обрыв цепи:



Контрольные вопросы и задания

1. Дайте определение радикальной полимеризации. Какие мономеры используются при подобных процессах?

2. Охарактеризуйте основные элементарные стадии процесса радикальной полимеризации.

3. Какие вы знаете способы инициирования процессов радикальной полимеризации?

4. Назовите наиболее распространенные инициаторы, приведите схемы их распада.

5. Каким образом процессы радикальной полимеризации могут ингибироваться или замедляться? Приведите примеры типичных ингибиторов.

6. Перечислите факторы, которые влияют на активность мономера и радикала при процессах радикальной полимеризации.

7. Какие факторы оказывают воздействие на скорость процесса радикальной полимеризации и величину молекулярной массы образующегося полимера?

8. Приведите общую схему реакций обрыва и передачи цепи при радикальной полимеризации.

9. Каким образом происходит регулирование молекулярной массы полимеров при процессе полимеризации?

10. С помощью каких уравнений описываются скорости элементарных стадий процесса и всего процесса в целом?

11. Какие вам известны технические приемы проведения процессов радикальной полимеризации?

12. Назовите основные особенности процессов блочной полимеризации, а также полимеризации в растворе и в водной фазе.

13. Перечислите основные особенности процессов сополимеризации. Какими факторами определяется состав образующегося сополимера?

14. Какие вам известны способы получения привитых и блок-сополимеров? Приведите свойства и области применения привитых и блок-сополимеров.

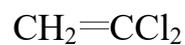
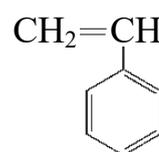
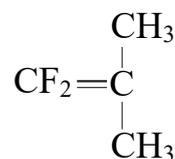
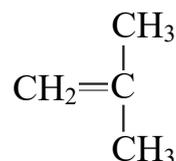
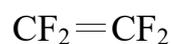
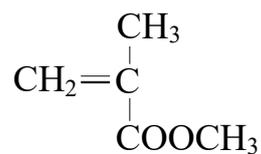
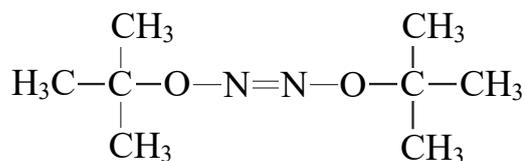
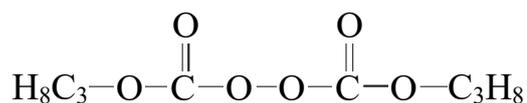
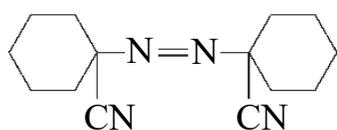
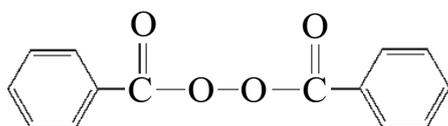
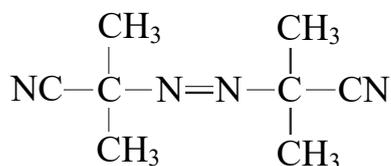
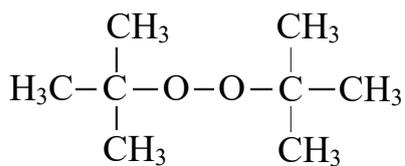
15. Назовите основные особенности протекания процессов ионной полимеризации.

16. Какую структуру имеет полимер, полученный при помощи катионной полимеризации?

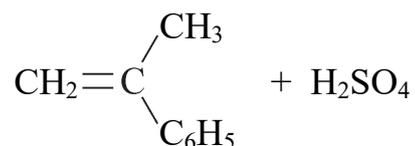
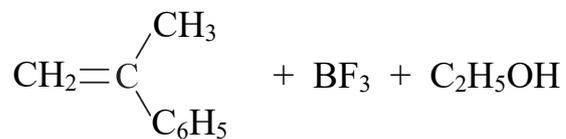
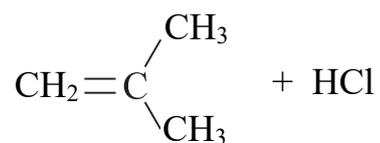
17. Опишите катализаторы, которые применяются при катионной и анионной полимеризации.

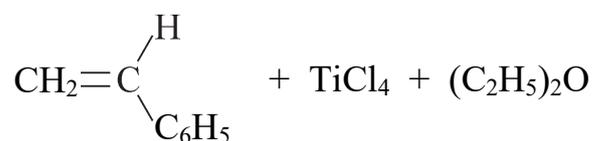
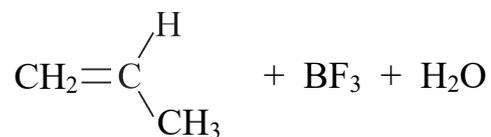
18. Что такое «живая» полимеризация? Какие полимеры называют «живыми»? Благодаря какой полимеризации можно получить такие полимеры?

19. Приведите механизм (три стадии) радикальной полимеризации для следующей системы инициатор – мономер:

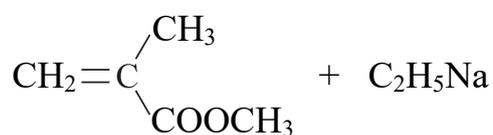
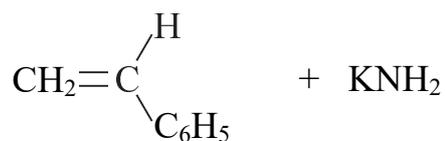
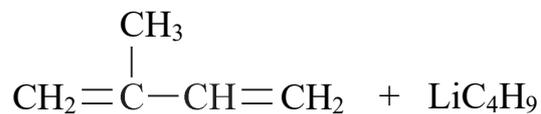
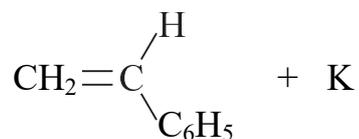
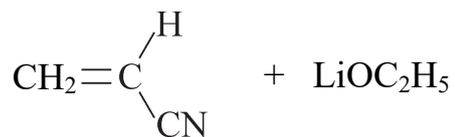
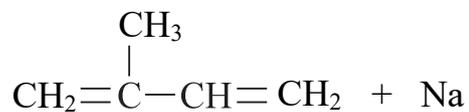


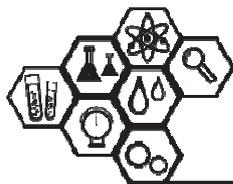
20. Рассмотрите механизм катионной полимеризации для пары мономер – катализатор:





21. Приведите механизм анионной полимеризации для пары мономер – катализатор:





СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ ПО РЕАКЦИЯМ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Поликонденсация – это процесс синтеза высокомолекулярных соединений, в котором рост полимерной цепи осуществляется в результате химических реакций, протекающих между функциональными группами мономеров и образующихся из этих же мономеров n -меров (олигомеров).

Мономеры для поликонденсации представляют собой вещества, содержащие не менее двух функциональных групп ($-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{Cl}$ и др.). Все используемые при поликонденсации мономеры можно разделить на три группы:

– вещества, содержащие однотипные функциональные группы, не взаимодействующие друг с другом, например дикарбоновые кислоты, диамины и т. д. (рис. 2.1, а);

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

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

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

Линейной поликонденсацией называются такие процессы, в результате которых образуется полимер, имеющий линейную структуру макромолекул. Мономеры в этом случае являются бифункциональными соединениями. Если же функциональность хотя бы одного из мономеров больше двух, то при поликонденсации будет получаться полимер с трехмерной пространственной структурой. В этом случае поликонденсация называется *трехмерной*.

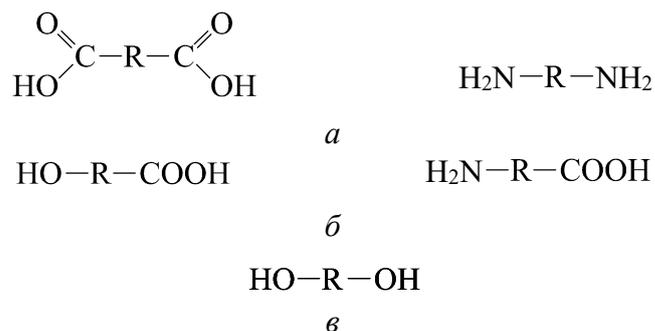


Рис. 2.1. Мономеры, используемые в реакциях поликонденсации:
a – дикарбоновые кислоты и диамины;
б – оксикислоты и аминокислоты; *в* – гликоли

Исходя из строения исходных мономеров и способа проведения реакции различают равновесную (обратимую) и неравновесную (необратимую) поликонденсацию. В случае *равновесной поликонденсации* с течением времени в системе устанавливается равновесие между прямой реакцией (реакцией получения полимера) и обратной реакцией (деструкция, разложение полимера на исходные мономеры и олигомеры под действием выделившегося при поликонденсации низкомолекулярного вещества). Для равновесной поликонденсации характерны низкая скорость процессов и большая энергия активации, поэтому реакция проводится при высоких температурах и длительное время. В некоторых случаях применяется катализатор.

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

Основные отличительные особенности процесса полимеризации от поликонденсации представлены в таблице.

Основные отличительные особенности процесса полимеризации от поликонденсации

Процесс полимеризации	Процесс поликонденсации
Цепной процесс	Ступенчатый процесс
Механизм присоединения	Механизм замещения
Образуется только полимер	Дополнительно с полимером образуются низкомолекулярные продукты
Молекулярная масса полимера не зависит от продолжительности реакции	Молекулярная масса полимера увеличивается по мере протекания процесса

Процесс полимеризации	Процесс поликонденсации
<i>Стадия роста цепи</i>	
Позвенное формирование макромолекулы (n -мер + мономер)	Поблочное формирование макромолекулы (n -мер + m -мер)
Регенерация активного центра на конце растущей полимерной цепочки	Исчезновение реакционных центров (функциональных групп)
Процесс идет до тех пор, пока есть мономер, и заканчивается при его полном расходовании	Мономеры исчезают уже на первых этапах процесса, и в дальнейших реакциях принимают участие олигомеры

2.1. Элементарные стадии процесса поликонденсации

Образование активного центра. Поскольку активными центрами в реакциях поликонденсации являются функциональные группы мономеров, то, как правило, стадии образования активного центра при поликонденсации нет.

Стадия роста цепи. Особенностью роста цепи (или стадии образования макромолекулы) при поликонденсации является то, что он сопровождается гибелью реакционных центров (функциональных групп), в то время как процесс полимеризации цепи протекает с регенерацией активных центров. При поликонденсации мономеры исчезают в системе уже в начале процесса. Стадия роста цепи – это набор однотипных химических реакций, и в результате каждого химического взаимодействия получаются устойчивые соединения с функциональными группами. Поэтому в процессах поликонденсации на стадии роста цепи происходит так называемое поблочное формирование полимерной макромолекулы, в отличие от позвенного формирования, которое реализуется при полимеризации.

Стадия обрыва цепи и прекращения роста цепи. При поликонденсации различают два типа реакций, проходящих на этой стадии, – обрыв цепи и прекращение роста цепи. Отличаются они тем, что прекращение роста цепи – это остановка процесса роста макромолекул полимера, и при изменении условий процесс поликонденсации может возобновиться. В то время как обрыв цепи – это уже необратимый процесс, и поликонденсация в дальнейшем не может быть возобновлена. Чаще всего *обрыв цепи* при поликонденсации обусловлен следующим:

1) изменения, происходящие в функциональных группах, которые приводят к дезактивации этих групп (разрушению, исчезновению, переходу в неактивную форму);

2) присутствие в системе монофункциональных соединений.

Прекращение роста цепи может быть связано со следующим:

– возрастание вязкости полимеризационной смеси в процессе поликонденсации. Повышение температуры уменьшает вязкость, и поликонденсация возобновляется;

– установление в системе равновесия. Выведение из системы побочных низкомолекулярных продуктов будет способствовать смещению равновесия в сторону образования полимера и тем самым возобновлению процесса поликонденсации;

– образование на обоих концах макромолекулы односторонних функциональных групп, не способных взаимодействовать друг с другом (за счет избытка одного из компонентов реакции). Добавление мономера, находящегося в недостатке, приводит к возобновлению поликонденсации.

2.2. Способы проведения поликонденсации

Поликонденсация в лабораториях и промышленных условиях осуществляется следующими способами:

- 1) в расплаве;
- 2) в растворе;
- 3) на границе раздела фаз;
- 4) в твердой фазе.

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

Преимуществами поликонденсации в расплаве являются:

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

К недостаткам способа относятся:

1) очень высокая температура процесса, что ограничивает число применяемых мономеров и получаемых полимеров (мономер и полимер должны выдерживать температуру синтеза и не разлагаться);

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

Поликонденсация в растворе обычно проводится в достаточно мягких условиях, в среде органических растворителей при температурах ниже температуры их кипения. Выделяющийся низкомолекулярный продукт удаляется из реактора вместе с парами растворителя. Синтез приходит по двум вариантам: полимер растворяется в применяемом растворителе, в результате получается лак, который может использоваться для производства волокон и пленок или для производства красок; полимер выпадает в осадок, который отделяют, промывают и высушивают.

Среди преимуществ поликонденсации в растворе можно отметить:

- возможность получения полимера с высокой молекулярной массой и высокой температурой плавления;
- возможность использования более широкого круга мономеров (менее термостойкие исходные вещества);
- хорошая теплопередача – отсутствие местных перегревов;
- более мягкие условия синтеза.

Недостатками способа являются:

1) более сложная технологическая схема, предполагающая выделение, отмывку и сушку полимера, поэтому во избежание побочных реакций необходимо тщательно очищать растворитель;

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

3) усложнение процесса из-за использования органических растворителей, что требует мер предосторожности (пожаро- и взрывоопасность), защиты работающих и окружающей среды, а

также предполагает проведение дополнительных стадий регенерации и очистки растворителя;

4) уменьшение эффективности использования объема реактора.

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

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

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

Поликонденсация в твердой фазе осуществляется при температуре немного ниже температуры плавления полимера (на 10–20°C). Низкомолекулярные побочные продукты реакции удаляются

с помощью вакуумирования или потока азота. Данный способ широко используется при производстве полиамидов и сложных полиэфиров и позволяет получать полимеры с более высокой молекулярной массой и большей чистотой, чем полимеры, полученные через расплавы. Сырьем для твердофазной поликонденсации являются не исходные мономеры, а уже полученный из них с помощью поликонденсации в расплаве полимер, находящийся в виде гранул. Но только этот полимер имеет относительно небольшую молекулярную массу. В процессе твердофазной поликонденсации эта молекулярная масса повышается до более высоких значений, поэтому такие процессы часто называют *твердофазной дополиконденсацией*.

2.3. Фенолоальдегидные смолы

Фенолоальдегидные смолы – это смолообразные продукты (олигомеры), которые получают путем конденсации различных фенолов и альдегидов. Исходными продуктами для их приготовления являются фенолы (рис. 2.2) и альдегиды (рис. 2.3).



Рис. 2.2. Фенолы



Рис. 2.3. Альдегиды

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

Формальдегид используют в виде водного раствора – формалина, который содержит 30–40% формальдегида по массе (чаще всего 36–37%) и 4–17% метанола. Часто при хранении формалина выпадает белый осадок параформальдегида, который получается при самопроизвольной полимеризации формальдегида (рис. 2.4).



Рис. 2.4. Схема реакции образования параформальдегида

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

Новолачные смолы. Для получения новолачных смол конденсацию, как правило, проводят в присутствии кислотных катализаторов (соляная кислота, муравьиная кислота) при избытке фенола в мольном соотношении фенола и альдегида 1 : 0,8 (рис. 2.5).

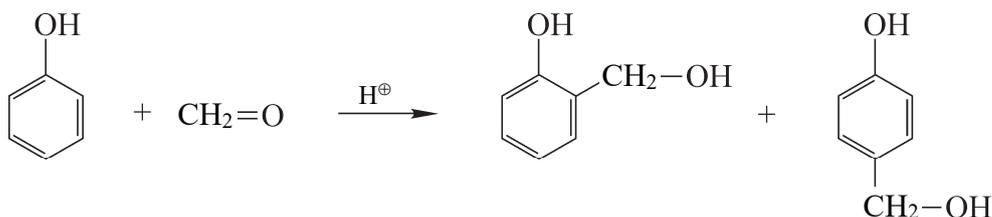


Рис. 2.5. Схема процесса образования первичных продуктов конденсации фенола и формальдегида

Эти первичные продукты взаимодействуют между собой за счет гидроксила метилольных групп и незамещенных атомов водорода бензольного кольца в орто- и паразождениях с образованием олигомеров (рис. 2.6).

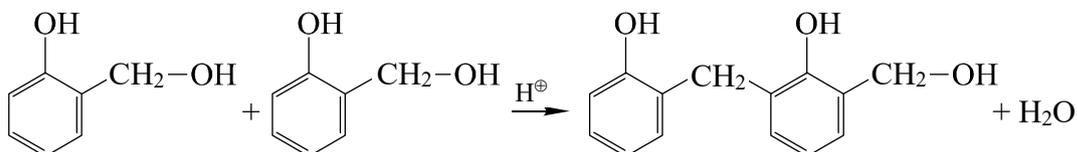


Рис. 2.6. Схема взаимодействия гидроксиметильных производных фенола друг с другом

В результате получается олигомерный продукт линейной или слаборазветвленной структуры. Общая формула такого продукта представлена на рис. 2.7.

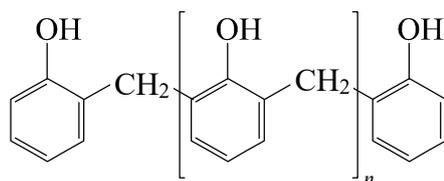


Рис. 2.7. Фенолформальдегидная новолачная смола

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

Новолаки представляют собой термопластичные, т. е. растворимые и плавкие, низкомолекулярные смолы преимущественно линейного строения с метиленовыми группами между фенольными кольцами. Такая смола способна многократно плавиться и вновь затвердевать, хорошо растворяется в спирте, ацетоне и многих других растворителях. Быстрое отверждение новолачных смол происходит только в присутствии специальных отверждающих средств, главным образом уротропина (гексаметиленetetрамин) в количестве 6–14% от массы смолы при 150–200°C (рис. 2.8).

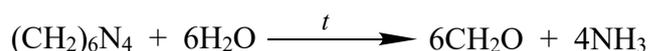


Рис. 2.8. Схема образования формальдегида

Образовавшийся формальдегид присоединяется к новолаку с образованием резольной смолы, которая уже легко отверждается (рис. 2.9).

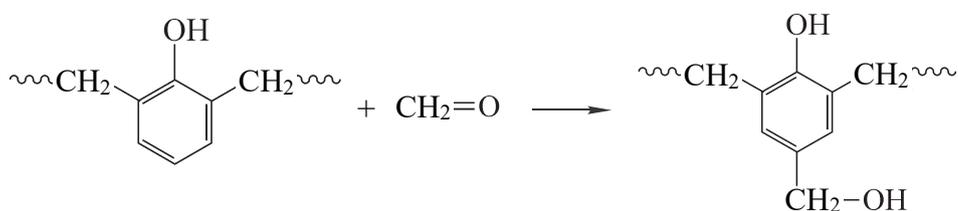


Рис. 2.9. Схема образования фенолформальдегидной резольной смолы

Резольные смолы. Для получения резольных смол применяется такое же сырье, как и для новолачных, только при избытке альдегида (1 : (1,1–1,5)). В качестве катализатора выступают гидроксид натрия NaOH, гидроксид бария Ba(OH)₂ и аммиак NH₃. В результате образуются олигомеры разветвленной структуры, которые отличаются от новолачных присутствием в составе молекул метильной группы –CH₂OH (рис. 2.10).

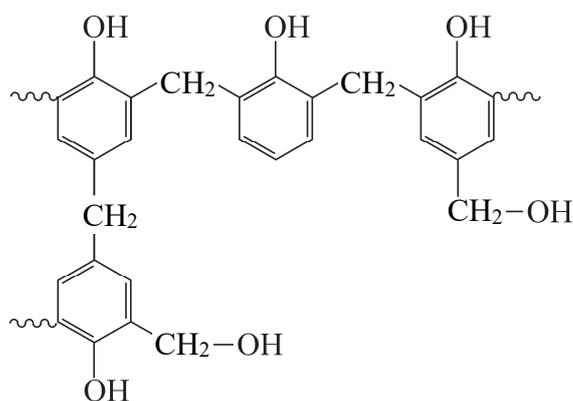


Рис. 2.10. Фенолформальдегидная резольная смола

Благодаря группам –CH₂OH резольные смолы являются реактопластами, они способны отверждаться при 130–150°C (рис. 2.11).

Резольные смолы при повышенной температуре, а при длительном хранении даже при обычной температуре, переходят в неплавкое и нерастворимое состояние. В отличие от новолаков, для отверждения резольных смол не требуется добавления отверждающих средств. При использовании фенолформальдегидных смол в производстве конечных изделий обязательно осуществляют процесс отверждения.

В процессе отверждения резольных смол различают три стадии:

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

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

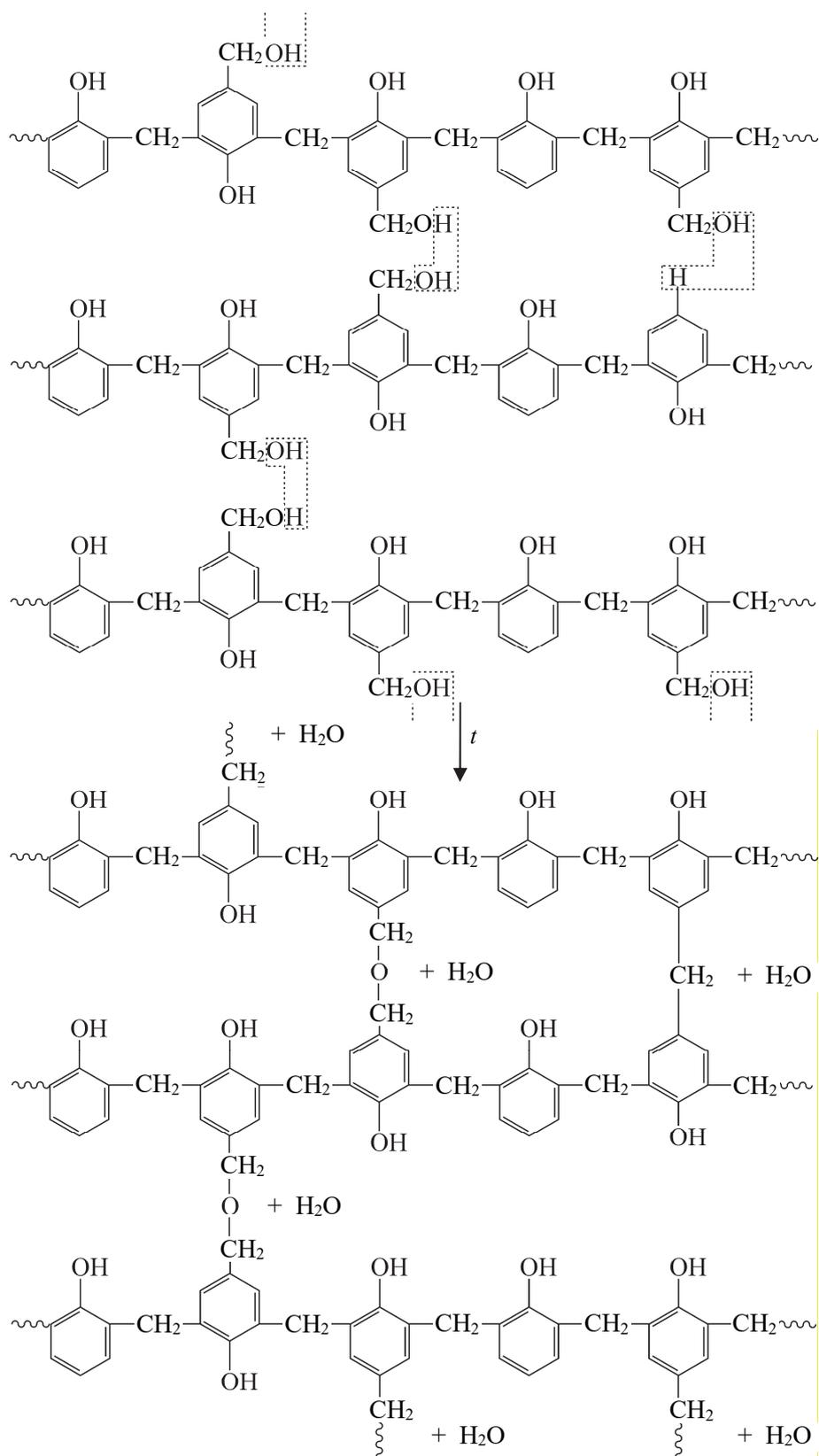


Рис. 2.11. Отверждение фенолформальдегидных резольных смол

– резит – заключительная стадия. Это трехмерное высокомолекулярное соединение. Продукт представляет собой твердый материал высокой прочности и твердости. Смола не плавится, в растворителях даже не набухает.

Применение фенолформальдегидных смол. Из фенолформальдегидных смол, добавляя различные наполнители (порошкообразные, волокнистые), получают фенолформальдегидные пластмассы, так называемые фенопласты. Фенопласты – хороший электроизоляционный материал, применяемый в радио- и электротехнике. Способность новолачных и резольных смол легко пропитывать различные материалы используется в производстве слоистых пластиков – гетинаксов и текстолитов. Вспененные фенолформальдегидные смолы применяются в качестве теплоизоляционного материала в строительстве. Фенолформальдегидные смолы широко используются в качестве связующего в деревообработке: в производстве древесностружечных и древесноволокнистых плит, фанеры, а также для производства клеев и лаков. Для приготовления клеев применяют резольные смолы, которые часто модифицируют (улучшают) различными полимерами, например поливинилбутиралем.

2.4. Аминоальдегидные смолы

Аминоальдегидные смолы – это в основном олигомерные продукты конденсации карбамида или меламина с формальдегидом (рис. 2.12), способные в ходе дальнейших реакций превращаться в сшитые полимеры.



Рис. 2.12. Мономеры для получения аминоальдегидных смол

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

2. Взаимодействие двух метилольных групп, в результате которого образуется диметиленэфирная связь $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ (рис. 2.15).

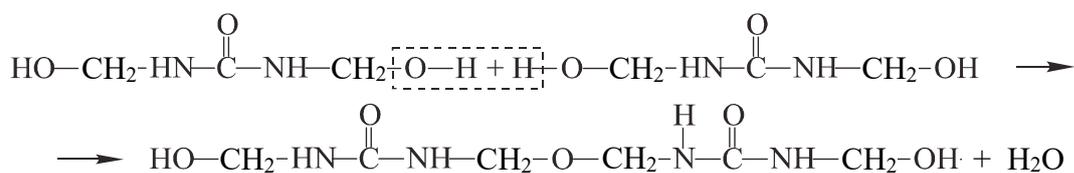


Рис. 2.15. Схема взаимодействия метилольных групп

При этом получают линейные и слабоветвленные олигомеры с молекулярной массой до 1000, содержащие реакционно-способные аминогруппы (RNH , $-\text{NH}_2$) и гидроксильные группы (точнее, метилольные группы $-\text{CH}_2-\text{OH}$), а в качестве побочного продукта выделяется вода.

Карбамидоформальдегидные смолы представляют собой вязкие водные дисперсии белого или серовато-кремового цвета. Содержание основного вещества составляет 45–70%. Смолы могут отверждаться (рис. 2.16) при нагревании и/или добавлении отвердителей благодаря наличию в них свободных метилольных групп. Отверждаются данные смолы при 120–140°C или при комнатной температуре в присутствии соединений кислотного характера, например фосфорной, соляной, щавелевой кислот, солей, дающих при гидролизе сильно кислую среду (AlCl_3 , ZnCl_2 , NH_4Cl). Однако полимеры, полученные даже при оптимальном режиме отверждения (температура 120–140°C, катализатор), частично разлагаются под действием горячей воды или водных растворов.

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

Получаемые в результате отверждения сшитые полимеры бесцветны, светостойки и прозрачны, поэтому легко окрашиваются. Смолы устойчивы к действию органических растворителей и масел.

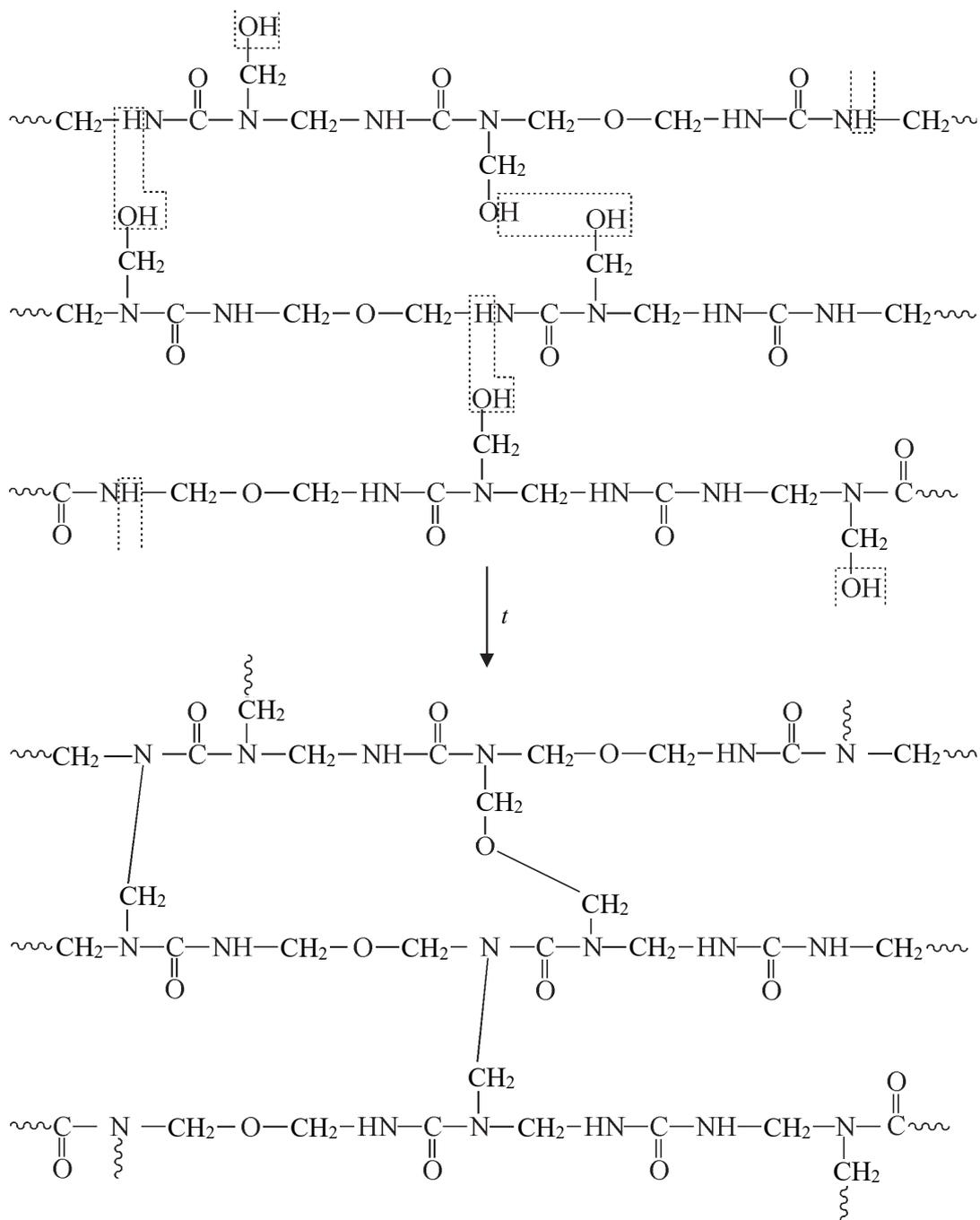


Рис. 2.16. Отверждение карбамидоформальдегидных смол

Однако смолы имеют ряд недостатков – пониженную водостойкость, хрупкость, трещины, низкую устойчивость к разрушающим воздействиям, выделение свободного формальдегида. Отвержденная смола набухает в воде, спирте, формалине и глицерине. Набухание показывает, что число поперечных связей в ней

невелико, что подтверждается малой стойкостью отвержденной смолы к горячей воде и водным растворам кислот, а также легкостью деструкции при нагревании.

С целью устранения этих недостатков, а также придания требуемых дополнительных свойств карбаминоформальдегидные смолы модифицируют различными веществами. Для повышения эластичности, водо-, термостойкости и стойкости к микроорганизмам смолы модифицируют меламинам, фенолом, спиртами и др.

Карбаминоформальдегидные смолы имеют высокую адгезию к древесине, материалам на ее основе, хлопчатобумажным, льняным, вязким тканям (водные растворы смол используют для придания тканям несминаемости). По механическим и электроизоляционным свойствам карбаминоформальдегидные смолы уступают фенолформальдегидным смолам. Достоинство карбаминоформальдегидных смол состоит в том, что они достаточно дешевы, устойчивы к гниению и после пропитки или нанесения их на древесину натуральный цвет древесины не изменяется.

Меламиноформальдегидные смолы получают из меламина и формальдегида. Механизм их образования и отверждения близок к механизму образования и отверждения карбаминоформальдегидных смол.

Присоединение формальдегида к меламину протекает с заметной скоростью уже при 40°C. При этом образуются метилольные производные. Наиболее благоприятной является нейтральная или слабощелочная среда (рН 7,0–8,5).

В кислых средах с высокой скоростью образуются нерастворимые олигомеры. Легко присоединяются лишь 3 моль формальдегида на 1 моль меламина – образуется триметилолмеламин. Следующие 3 моль присоединяются в более жестких условиях (при значительном избытке формальдегида (12 моль) и температуре выше 80°C), причем в процессе реакции можно выделить тетра-, пента- и гексаметилолмеламин. Метилольные производные меламина хорошо растворяются в горячей воде, но быстро осаждаются в виде кристаллических продуктов при охлаждении растворов.

При хранении водных растворов меламиноформальдегидных смол наблюдается медленное возрастание вязкости, что

указывает на дальнейшее протекание реакции конденсации. Этот процесс может проходить до превращения раствора в прозрачный гель, характеризующийся наличием поперечных связей в смоле.

Таким образом, длительное хранение растворов смолы, повышение температуры и снижение рН среды приводят к гелеобразованию. Его можно предотвратить увеличением рН растворов смолы до 9,0–9,5.

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

Применение карбамино- и меламиноформальдегидных смол.

Карбамино- и меламиноформальдегидные смолы широко используются для изготовления клеев как холодного, так и горячего отверждения. Карбаминоформальдегидные смолы составляют основу клеев для производства фанеры, склеивания различных деревянных конструкций. Модифицированные смолы пригодны для изготовления лаков горячей и холодной (воздушной) сушки, эмалей и пропиточных растворов для получения слоистых пластиков с повышенными водостойкостью и эластичностью. Покрытия из таких смол обладают большой твердостью, хорошим глянцем, эластичностью, бензо- и маслостойкостью.

Бумага, обработанная водными растворами аминокальдегидных смол, приобретает повышенную прочность в мокром состоянии. Для придания несминаемости тканям из искусственного шелка, льна, шерсти, хлопка и смешанных волокон (хлопка и вискозного волокна) их пропитывают 8–10%-ным водным раствором диметилкарбамида с последующей конденсацией ее на волокне при пропускании через горячие каландры.

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

Лабораторная работа № 6

ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЖНОГО ПОЛИЭФИРА ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ АДИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

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

Исходные вещества: 29,2 г адипиновой кислоты (рис. 2.17); 12,4 г этиленгликоля (рис. 2.18); ацетон; 0,5 н. раствор КОН; этиловый спирт; фенолфталеин.

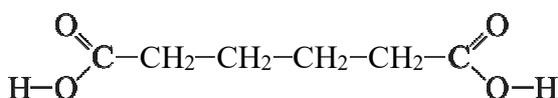


Рис. 2.17. Адипиновая кислота



Рис. 2.18. Этиленгликоль



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

Этиленгликоль – маслянистая бесцветная прозрачная жидкость. Этиленгликоль горюч. Температура вспышки паров составляет 120°C. Этиленгликоль обладает наркотическим действием. При попадании внутрь может вызвать хроническое отравление с поражением жизненно важных органов.

Поликонденсация адипиновой кислоты и этиленгликоля

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

Порядок выполнения работы

1. Взвесить 29,2 г адипиновой кислоты и 12,4 г этиленгликоля и поместить в трехгорлую колбу, снабженную термометром, мешалкой с гидравлическим затвором, ловушкой Дина и Старка (для

улавливания образующейся воды) и обратным холодильником (рис. 2.19).

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

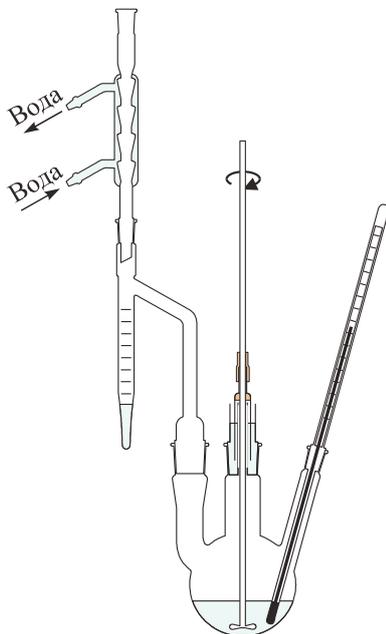


Рис. 2.19. Схема установки

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

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

Определение кислотного числа

Оборудование: стакан вместимостью 50 мл или коническая колба объемом 250 мл с пришлифованными холодильниками (2 шт.); водяная баня; аналитические весы.

Порядок выполнения работы

1. В стаканчики или конические колбы поместить навески полимера 0,5 г и растворить их в нейтральном растворителе (10 мл ацетона). При медленном растворении полимера колбы соединить

с обратным холодильником и выдержать в водяной бане при температуре кипения растворителя до растворения смеси.

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

3. Кислотное число (КЧ, мг КОН/г) рассчитать по формуле

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

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

Задания

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

2. Вычислить молекулярную массу полученного полиэфира, используя формулу

$$M = \frac{56 \cdot 1000}{\text{КЧ}}.$$

Построить графическую зависимость величины молекулярной массы от продолжительности поликонденсации.

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

Вопросы для допуска к лабораторной работе

1. Какой процесс называют поликонденсацией?

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

3. Охарактеризуйте основные элементарные стадии процесса поликонденсации полиэфира. Какие вещества образуются на каждой из стадий?

4. Что показывает и как определяется кислотное число?

5. Какие основные правила техники безопасности необходимо соблюдать при работе с реактивами?

Лабораторная работа № 7 ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ФЕНОЛА С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ В КИСЛОЙ СРЕДЕ (ПОЛУЧЕНИЕ НОВОЛАКА)

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

Исходные вещества: 20 г фенола; 14,2 г 37%-ного раствора формалина; 0,4 мл соляной кислоты (плотность 1,19 г/см³).



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

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

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

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

Порядок выполнения работы

1. В стаканах взвесить указанное количество фенола и формалина.

2. В стакан с фенолом прилить формалин, а затем 5 мл воды и перемешать до полного растворения фенола.

3. После растворения фенола с помощью пипетки добавить 0,4 мл концентрированной соляной кислоты.

4. Аккуратно перенести смесь в колбу. Соединить колбу с обратным холодильником (рис. 2.20) и нагреть на водяной бане при температуре 90°C до резкого разделения смоляного и водного слоев.

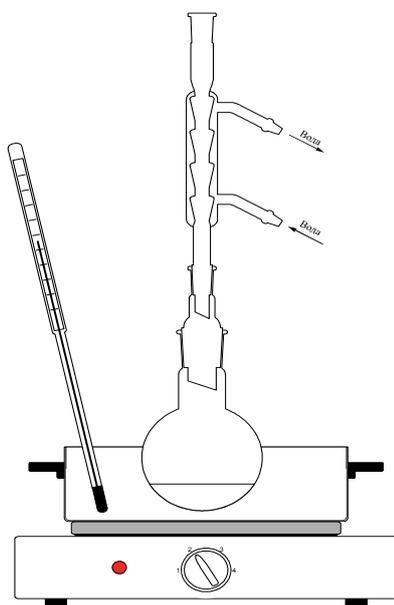


Рис. 2.20. Схема установки для получения новолака

5. Содержимое колбы слить через 1 ч после разделения слоев в фарфоровую чашку (под тягой), дать отстояться и слить верхний водный слой.

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

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

Задания

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

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

Вопросы для допуска к лабораторной работе

1. В чем отличие свойств новолачных от резольных смол?

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

3. Какие основные правила техники безопасности необходимо соблюдать при работе с реактивами?

4. Назовите области применения фенолформальдегидных смол.

Лабораторная работа № 8 ПОЛУЧЕНИЕ СЛОИСТЫХ ПЛАСТИКОВ

Цель работы: изучить технологию изготовления слоистых пластиков на основе фенолформальдегидных смол.

Получение текстолита

Исходные вещества: 15 г фенолформальдегидной резольной смолы; 15 г этилового спирта; стеарат цинка.

Оборудование: стеклянный стакан; стеклянные палочки; вакуум-сушильный шкаф; лабораторный гидравлический пресс с обогреваемыми плитами; ножницы; хлопчатобумажная ткань.

Порядок выполнения работы

1. В стеклянном стакане получить лак – 50%-ный раствор фенолформальдегидной смолы в этиловом спирте. Хлопчатобумажную

ткань нарезать на куски размером 50×150 мм, погрузить в стакан с лаком, после чего снять избыток лака, протягивая ткань между двумя стеклянными палочками. Пропитанную лаком ткань подвесить в вакуум-сушильном шкафу, где в течение первых 15–20 мин поддерживать температуру 20°С, а затем сушить при 50–60°С на протяжении 60–80 мин.

2. Пропитанную смолой и высушенную ткань разрезать на квадратные листы размером 50×50 мм и собрать в пакет (6–8 листов ткани). Для прессования использовать лабораторный гидравлический пресс с обогреваемыми плитами.

3. Подготовленный для прессования пакет поместить между полированными пластинами и расположить на нижней плите пресса. Металлические пластинки рекомендуется смазать стеаратом цинка. Плиты пресса предварительно нагреть до температуры прессования 150–160°С. Нижнюю плиту поднять и медленно повышать удельное давление до 2 Н. Это давление поддерживать в течение 2–4 мин, после чего увеличить до 7–10 Н. Время выдержки материала под давлением зависит от толщины изделий и составляет 8–10 мин.

4. По окончании прессования включить обогрев и после снижения температуры плит до 60–70°С выполнить операции распрессовки и извлечения изделия. Кромки пластин обрезать. Слоистый пластик должен иметь блестящую, гладкую поверхность и однородную окраску; не допускается коробление, разнотолщинность и наличие раковин.

Задания

1. Приготовить раствор фенолформальдегидной смолы (лак) для пропитки наполнителя.

2. Пропитать хлопчатобумажную ткань связующим и высушить ее.

3. Рассчитать манометрическое давление для прессования слоистого пластика по формуле

$$p_1 = \frac{p_2 \cdot S_1}{S_2},$$

где p_1 – давление жидкости на поршень (показание манометра), Н; p_2 – удельное давление прессования, Н; S_1 – площадь изделия, см²; S_2 – площадь поршня, см².

Получение стеклотекстолита

Исходные вещества: 10 г поливинилбутираля; 30 г 50%-ного резольного лака; 90 мл этилового спирта.

Оборудование: плоскодонная колба с обратным холодильником; водяная баня; стеклянные палочки; эмалированная ванна; термошкаф; гидравлический пресс с обогреваемыми плитами; ножницы; стеклянная ткань; целлофан.

Порядок выполнения работы

1. Получить 10%-ный раствор поливинилбутираля в этиловом спирте, растворяя поливинилбутираль при 40–60°C на водяной бане. Совместить полученный раствор с 50%-ным спиртовым раствором бензола.

2. Стеклянную ткань пропитать лаком в эмалированной ванне при 25–30°C, избыток лака удалить, протягивая ткань между двумя стеклянными палочками. Пропитанную ткань сушить при постепенно повышающейся от 50 до 110°C температуре в термошкафу в течение 0,5–1,0 ч.

3. Полоски пропитанной ткани собрать в пакеты, которые обложить с обеих сторон целлофаном и стальными пластинами; поместить их между подогретыми до 60°C плитами прессы.

4. Вначале поддерживать удельное давление 1,0–1,5 Н, через некоторое время, когда перестанет вытекать смола из-под плит, давление повысить до 4,5–5,5 Н, а температуру – до 155°C. Длительность выдержки под прессом составляет 7 мин на 1 мм толщины пакета. За 10–15 мин до конца выдержки нагревание прекратить и охладить плиты до 30°C. Распрессовать и извлечь изделие. Кромки пластин обрезать.

Задания

1. Приготовить пропиточный раствор.
2. Пропитать стеклянную ткань связующим и высушить ее.
3. Вычислить манометрическое давление для прессования слоистого пластика.

Вопросы для допуска к лабораторной работе

1. Перечислите требования, предъявляемые к слоистым пластикам.

2. От чего зависит время выдержки материала под давлением в гидравлическом прессе?

3. Какие основные правила техники безопасности следует соблюдать при работе с реактивами?

4. Назовите области применения слоистых пластиков.

5. Какие связующие используют для получения слоистых пластиков?

Лабораторная работа № 9 ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ КАРБАМИДА С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ

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

Исходные вещества: 30 г карбамида; 106 г 40%-ного раствора формалина; 2,6 г 25%-ного раствора аммиака; 10 мл этилового спирта; хлористый аммоний.



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

Все работы с водным раствором аммиака необходимо вести только в вытяжном шкафу.

Оборудование: трехгорлая колба вместимостью 250 мл, снабженная обратным холодильником и мешалкой (см. рис. 1.11 на с. 27); термометр со шкалой на 150°C; химический стакан объемом 50 мл (2 шт.); индикаторная бумага; стеклянная палочка; водяная баня; сушильный шкаф; секундомер; бумажный фильтр; фарфоровая чашка; весы.

Порядок выполнения работы

1. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, поместить 106 г формалина, прилить 2,6 г аммиачной воды и нагреть на водяной бане в течение 30 мин при 50°C.

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

3. Затем к фильтрату прибавить 15 г карбамида, нагреть смесь в течение 30 мин при 80°C, после чего в колбу прилить 10 мл спирта и добавить остальной карбамид.

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

5. Продукт конденсации представляет собой жидкий прозрачный сироп. Его переносят в фарфоровую чашку и упаривают в сушильном шкафу при температуре 70–80°C до консистенции густого сиропа. Полимер отверждается при комнатной температуре в течение 5–8 сут.

Определение жизнеспособности смолы

Порядок выполнения работы

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

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

Определение времени отверждения

Порядок выполнения работы

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

2. В пробирку диаметром 16 мм перенести 2 г раствора и опустить ее в кипящую водяную баню так, чтобы уровень раствора в

пробирке был на 10–20 мм ниже уровня воды в водяной бане, и включить секундомер.

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

Задания

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

2. Определить жизнеспособность смолы и время ее отверждения.

Вопросы для допуска к лабораторной работе

1. Какие вы знаете мономеры для получения альдегидоформальдегидных смол?

2. Что получается при конденсации карбамида с формальдегидом в слабощелочной среде? Подтвердите ответ уравнениями реакции. Оказывает ли влияние рН среды на процесс получения карбамидоформальдегидной смолы?

3. Какие основные правила техники безопасности необходимо соблюдать при работе с реактивами?

4. Назовите области применения аминоальдегидных смол.

Контрольные вопросы и задания

1. Какие реакции называются реакциями поликонденсации?

2. Сравните процессы полимеризации и поликонденсации. В чем основные отличия, преимущества и недостатки способа поликонденсации? Приведите примеры полимеров, получаемых этим методом.

3. Перечислите основные особенности протекания процессов поликонденсации. Какие мономеры могут использоваться при указанных процессах?

4. Назовите виды реакций поликонденсации.

5. В чем отличие гомополиконденсации от гетерополиконденсации?

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

7. Каким образом влияют концентрация мономера и температура на процесс поликонденсации?

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

9. Какие факторы влияют на поликонденсационное равновесие?

10. В чем отличие равновесной поликонденсации от неравновесной? В каком случае получается полимер с более высокой молекулярной массой и почему?

11. Какие вы знаете приемы повышения молекулярной массы полимера при поликонденсации?

12. Назовите побочные процессы, которые могут происходить при поликонденсации (реакции деструкции, циклизации, сшивания).

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

14. Какие вам известны технические приемы проведения процессов равновесной поликонденсации? Как осуществляется поликонденсация в расплаве, в растворе, в твердой фазе? Перечислите преимущества и недостатки каждого из методов.

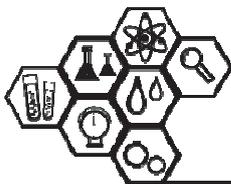
15. Каковы особенности способов проведения реакций неравновесной поликонденсации на границе раздела фаз (жидкость – жидкость, жидкость – газ) и поликонденсации в эмульсии?

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

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

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

19. Опишите условия отверждения феноло- и аминоальдегидных смол.



ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Химические превращения полимеров включают разнообразные химические реакции, в результате которых происходит изменение химического строения или степени полимеризации макромолекул. Способность полимеров к химическим превращениям и взаимодействиям определяется природой связей, а также наличием в их составе функциональных групп.

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

– *полимераналогичные превращения* – молекулярная масса не изменяется. Это реакции внутримолекулярного отщепления и циклизации, которые осуществляются в боковых или основных цепях макромолекул;

– *процессы сшивания* – молекулярная масса увеличивается. Это реакции сшивания отдельных макромолекул друг с другом с образованием разветвленной сетчатой структуры;

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

3.1. Полимераналогичные превращения

Полимераналогичные превращения – это химические реакции входящих в состав элементарного звена функциональных групп с низкомолекулярными соединениями, протекающие без разрыва химических связей в макромолекуле и не приводящие к изменению строения ее скелета. В результате полимераналогичных превращений

из основного полимера получают его полимер-аналог. Например, ряд высокомолекулярных соединений, которые получены на основе природного полимера целлюлозы, являются полимер-аналогами. Целлюлоза представляет собой многоатомный спирт (рис. 3.1).

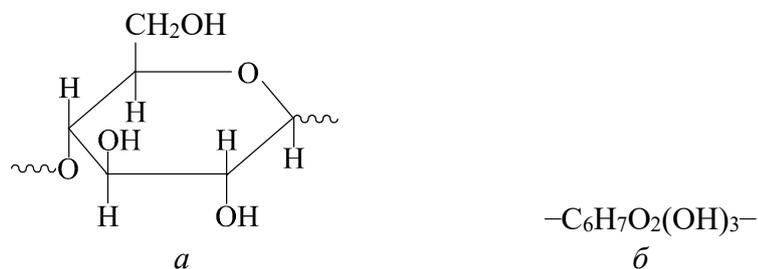


Рис. 3.1. Химическая структура (а) и общая формула (б) элементарного звена целлюлозы

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



Рис. 3.2. Схема получения полимер-аналога – триацетата целлюлозы

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

Ацетилирующая смесь содержит активирующий компонент, вызывающий набухание целлюлозы, и катализатор, ускоряющий реакцию. Катализаторы, входящие в состав ацетилирующей смеси, образуют с уксусным ангидридом промежуточное соединение. Например, с серной кислотой реакция образования ацетилцеллюлозы протекает по следующей схеме с образованием ацетилсерной кислоты (рис. 3.3).

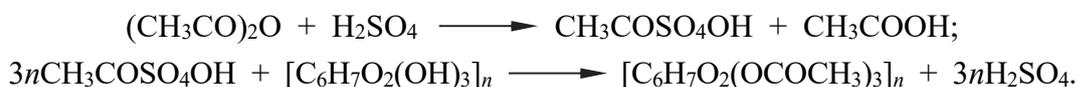


Рис. 3.3. Реакция образования ацетилцеллюлозы

Процессы полимераналогичных превращений могут идти за счет цепи реакций. Типичным примером такой ситуации является получение поливинилового спирта (ПВС) и его производных. По-

ливиниловый спирт не может быть получен из собственного мономера (винилового спирта) в результате его полимеризации. Попытки сделать это приводят к изомеризации мономера в альдегид (рис. 3.4).

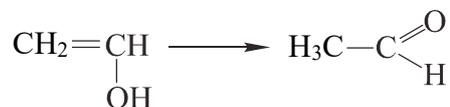


Рис. 3.4. Реакция изомеризации винилового спирта в уксусный альдегид

Осуществляя реакцию полимераналогичного превращения, можно получить поливиниловый спирт из поливинилацетата (ПВА). На первой стадии из мономера (винилацетата) получают основной полимер – поливинилацетат (рис. 3.5, а), а затем из основного полимера по реакции гидролиза получают полимер-аналог – поливиниловый спирт (рис. 3.5, б) и как побочный продукт – уксусную кислоту.

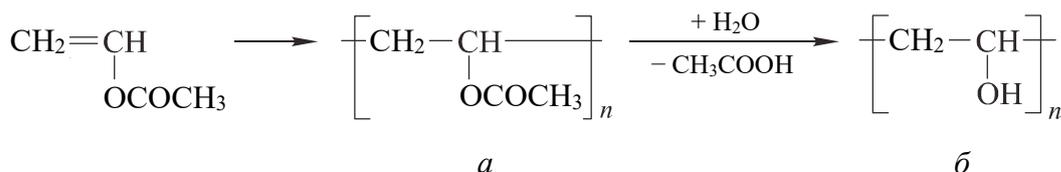


Рис. 3.5. Схема получения поливинилацетата (а), основного полимер-аналога – поливинилового спирта (б)

3.2. Процессы сшивания

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

Процессы сшивания очень широко применяются в технологии, потому что они дают возможность получать:

1) изделия, характеризующиеся повышенной прочностью и термостойкостью, поскольку между макромолекулами возникают поперечные связи, удерживающие их друг с другом;

2) устойчивые к действию органических растворителей и повышенных температур лаковые покрытия, потому что при сшивании полимер переходит в неплавкое нерастворимое состояние;

3) прочные и устойчивые к нагреванию клеевые соединения.

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

– реакция между функциональными группами, принадлежащими макромолекулам различных полимеров;

– реакция между функциональными группами одного и того же полимера;

– реакция макромолекул с полифункциональными низкомолекулярными соединениями (отверждающим или вулканизирующим агентом).

3.3. Процессы деструкции полимеров

Уменьшение степени полимеризации происходит в результате реакций, протекающих с разрывом связи в основной цепи полимерной молекулы. Распад макромолекул осуществляется по различным механизмам, зависящим от строения полимера и факторов, вызывающих их разрушение. *Деструкция* приводит к значительному изменению свойств полимерных материалов и изделий из них, сокращает сроки их эксплуатации. Наряду с деструкцией может происходить и деполимеризация – последовательное отщепление звеньев мономера, начинающееся с концов макромолекулы, при этом образуется исходный мономер.

Деструкция полимеров может протекать под действием химических веществ (вода, кислоты, щелочи, спирты, кислород, озон и др.), под влиянием физических факторов (температура, свет, излучение, механические силы) и под действием микроорганизмов. Однако в реальных условиях деструкция происходит при одновременном воздействии сразу нескольких факторов. Например, полиэтиленовая пленка на теплице одновременно подвергается воздействию УФ-излучения и кислорода воздуха.

Химическая деструкция наиболее характерна для гетероцепных полимеров. При этом она протекает избирательно с разрывом связи углерод – гетероатом. Связь углерод – углерод устойчива к действию большинства химических реагентов, поэтому предельные карбоцепные полимеры (полиэтилен, полипропилен) обычно в меньшей степени склонны к химической деструкции. Деструкция карбоцепных полимеров возможна только в очень жестких условиях (высокая температура, присутствие сильных окислителей) или при наличии боковых групп, снижающих прочность связи в основной цепи полимера (полистирол, полиметилметакрилат).

Деструкция полимеров под действием физических факторов не имеет избирательного характера. Она происходит и в гетероцепных, и карбоцепных полимерах. Конечным продуктом являются полимеры с более низкой молекулярной массой. При деструкции под влиянием физических факторов протекают свободнорадикальные реакции, которые могут приводить как к разложению, так и к структурированию (сшиванию) полимеров.

Лабораторная работа № 10 **ПОЛУЧЕНИЕ АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

Цель работы: изучить реакции полимераналогичных превращений на примере ацетилирования целлюлозы.

Исходные вещества: 5 г воздушно-сухой целлюлозы; 5 мл ледяной уксусной кислоты; ацетилирующая смесь следующего состава: 15 мл уксусного ангидрида, 30 мл ледяной уксусной кислоты, 0,5 г серной кислоты (плотность 1,84 г/см³); 5 мл 30%-ного раствора уксуснокислого натрия в уксусной кислоте; 1 л 10%-ного раствора уксусной кислоты в воде; 51 мл этилового спирта; 40 мл 0,5 н. раствора NaOH; 0,5 н. раствор соляной кислоты; дистиллированная вода.

Оборудование: баночка объемом 100–200 мл с притертой пробкой; пипетка с грушей на 5 мл; колба емкостью 250–300 мл; термостат; стеклянная палочка; два предметных стекла; водяной термостат; стакан объемом 1 л; воронка и склянка для фильтрации; сушильный шкаф; фарфоровая ступка; аналитические весы; резиновая пробка с клапаном Бунзена.

Получение ацетилцеллюлозы

Порядок выполнения работы

1. Перед ацетилизацией целлюлозу подвергнуть активации, которая состоит в следующем: 5 г воздушно-сухой хлопковой или высокооблагороженной древесной целлюлозы разрыхлить и поместить в баночку емкостью 100–200 мл с притертой пробкой.

2. Пипеткой отобрать 5 мл ледяной уксусной кислоты и постепенно внести в баночку, равномерно смачивая все количество целлюлозы.

3. После этого баночку на 1 ч поместить в термостат с температурой 50–60°C.

4. В баночку с активированной целлюлозой, непрерывно помешивая ее содержимое палочкой, ввести ацетилирующую смесь, а затем баночку поместить в водяной термостат с температурой 30°C.

5. Реакционную смесь периодически тщательно перемешивать, не допуская возникновения комков. Через некоторое время в баночке образуется тесто, постепенно переходящее в прозрачный вязкий сироп. Ацетилизацию вести до «чистоты поля».

6. Стеклой палочкой отобрать каплю сиропа и налить ее на чистое предметное стекло, которое сверху закрыть вторым предметным стеклом. Стекла с двух сторон осторожно сдавить пальцами и перемещать одно стекло по другому, рассматривая образующуюся пленку сиропа в проходящем свете.

7. Для прекращения гидролиза нейтрализовать катализатор, добавляя в сироп 5 мл 30%-ного раствора уксуснокислого натрия в уксусной кислоте.

8. Для высаживания ацетилцеллюлозы сироп тонкой струйкой вылить при непрерывном помешивании в 10%-ный раствор уксусной кислоты.

9. Высаженную ацетилцеллюлозу тщательно промыть водой, затем кипятить с водой в течение 30 мин, вновь промыть водой (до нейтральной реакции промывных вод) и сушить на воздухе или в сушильном шкафу при 100–105°C.

Анализ ацетилцеллюлозы

Порядок выполнения работы

1. На аналитических весах взвесить 0,45–0,50 г ацетилцеллюлозы и поместить в колбу емкостью 250–300 мл. Туда же прилить 26 мл этилового спирта.

2. Колбу закрыть резиновой пробкой с клапаном Бунзена и оставить стоять в течение 5 мин.

3. Затем в колбу прилить 20 мл 0,5 н. раствора NaOH, колбу закрыть пробкой с клапаном Бунзена и поместить в термостат при температуре $(60 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ на 2,5 ч.

4. Параллельно провести контрольный опыт: в колбу налить 25 мл этилового спирта и 20 мл 0,5 н. раствора NaOH и нагреть смесь в том же термостате, что и колбу с навеской.

5. Содержимое колб оттитровать 0,5 н. раствором HCl и на основании данных титрования рассчитать процент связанной уксусной кислоты. Ацетильное число найти по формуле

$$\text{АЧ} = \frac{(a - b) \cdot T \cdot 0,08}{g} \cdot 100\%,$$

где a – количество 0,5 н. раствора соляной кислоты, израсходованное на титрование контрольного опыта, мл; b – количество 0,5 н. раствора соляной кислоты, пошедшее на титрование пробы с навеской, мл; T – титр 0,5 н. раствора соляной кислоты, г/мл; 0,08 – поправочный коэффициент; g – навеска полимера, г.



Применение ацетатов целлюлозы. Ацетаты целлюлозы являются термопластами, обладающими хорошими волокнообразующими и пленкообразующими свойствами. Их применяют в производстве искусственных волокон, трудногорючей фото- и киноплёнки, магнитной ленты, электроизоляционных плёнок, лаков, различных упаковочных материалов и др.

Задания

1. Провести ацетилирование целлюлозы и определить выход ацетилцеллюлозы.

2. Описать с помощью уравнения реакции химизм получения ацетата целлюлозы.

3. Определить ацетильное число ацетата целлюлозы согласно описанной выше методике.

Вопросы для допуска к лабораторной работе

1. Опишите технологию получения ацетатов целлюлозы.

2. Какой состав ацетилирующей смеси применяется и каково назначение компонентов этой смеси?

3. Расскажите основные правила техники безопасности, которые следует соблюдать при работе с реагентами.

4. Назовите области применения ацетатов целлюлозы.

Лабораторная работа № 11

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕАКЦИОННОСПОСОБНОСТИ ОЛИГОМЕРОВ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОГО ТИПА

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

Исходные вещества: по 1 г фенолформальдегидной смолы резольного и новолачного типов; 0,15 г уротропина; 150 мл ацетона.

Оборудование: полимеризационный диск (2 шт.); секундомер; стеклянная палочка; водяная баня; термометр; фарфоровая ступка; аппарат Сокслетта; металлическая плитка; лопатка; фильтровальная бумага; аналитические весы.

Определение скорости отверждения олигомера

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

Порядок выполнения работы

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

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

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

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

Определение степени отверждения

Порядок выполнения работы

1. Продукт отверждения резольной и новолачной смол по 1 г поместить в патроны из фильтровальной бумаги и вместе с патронами экстрагировать в аппарате Сокслетта ацетоном в течение 3 ч.
2. По окончании экстрагирования патрон вынуть, высушить при 105°C до постоянной массы и взвесить.
3. Содержание растворимой в ацетоне части рассчитать по формуле

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

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

Задания

1. Определить скорость отверждения новолачных и резольных смол.
2. Оценить степень отверждения новолачных и резольных смол.
3. Написать механизм отверждения фенолформальдегидных смол новолачного и резольного типов.

Вопросы для допуска к лабораторной работе

1. В чем отличие свойств новолачных смол от резольных?
2. Что получается при конденсации фенола с формальдегидом в кислой и щелочной среде? Подтвердите ответ уравнениями реакции.
3. Какие основные правила техники безопасности необходимо соблюдать при работе с реактивами?
4. Назовите области применения фенолформальдегидных смол.

Лабораторная работа № 12 ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Цель работы: осуществить термическую деполимеризацию полиметилметакрилата.

Исходные вещества: 0,5 г полиметилметакрилата (стружка, порошок, опилки); раствор перманганата калия или бромная вода.

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

Порядок выполнения работы

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

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

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

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

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

Задание

Составить схему реакции деполимеризации полиметилметакрилата.

Вопросы для допуска к лабораторной работе

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

2. Назовите условия осуществления деполимеризации.

3. Какой продукт образуется при деполимеризации полиметилметакрилата?

4. Перечислите области использования полиметилметакрилата.

Контрольные вопросы и задания

1. Приведите классификацию химических реакций полимеров.

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

3. Дайте определение полимераналогичным превращениям. Приведите примеры реакций.

4. Может ли быть получен посредством полимераналогичных превращений: а) ксантогенат целлюлозы; б) полиизопрен; в) полиметилметакрилат; г) сополимер стирола с бутадиеном; д) поливинилацетат; е) поливинилбутираль? Напишите уравнения соответствующих реакций.

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

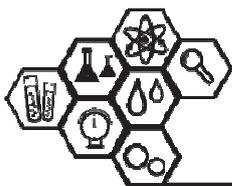
6. Какие существуют основные способы получения привитых и блок-сополимеров? Приведите примеры.

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

8. Назовите факторы химической и физической природы, приводящие к деструкции полимеров.

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

10. Расскажите, какие процессы протекают в полимерах при фотохимической, радиационной и биохимической деструкции.



ХИМИЯ ДРЕВЕСИНЫ

Древесина – продукт растительного происхождения, представляющий сложный комплекс в анатомическом и химическом отношении. Биологическое происхождение древесины обуславливает ее сложный химический состав.

Химический состав древесины кратко представлен на рис. 4.1.

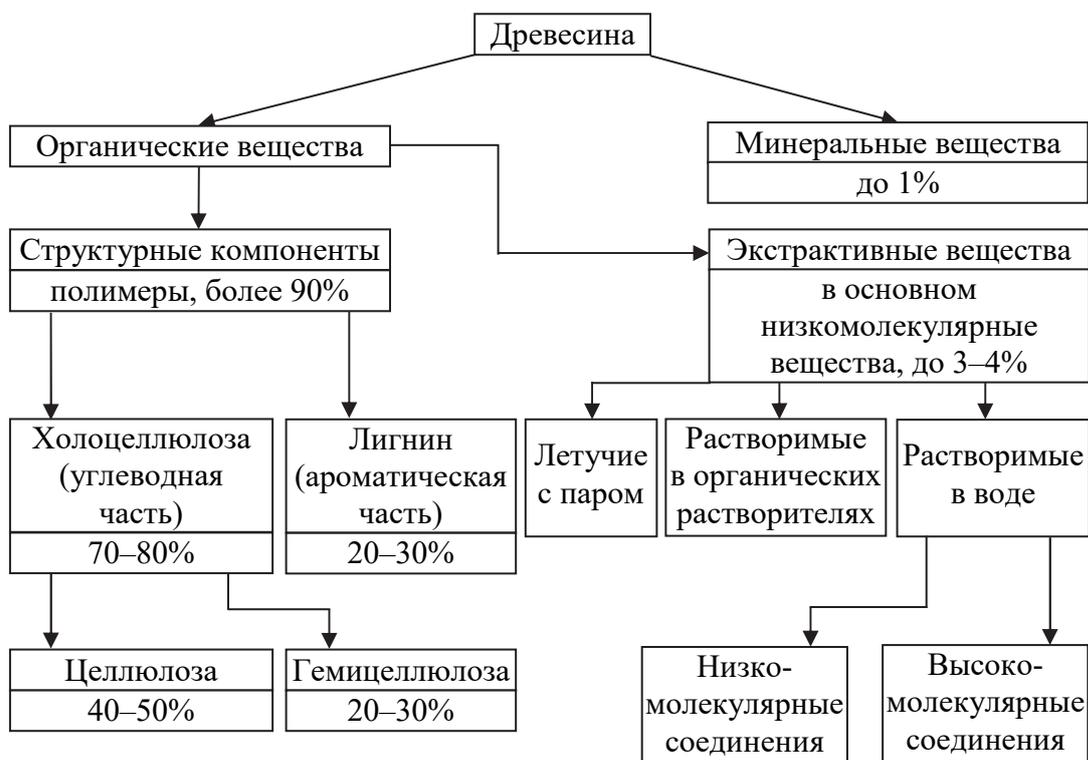


Рис. 4.1. Химический состав древесины

Органические вещества древесины в основном представляют собой высокомолекулярные соединения (полимеры), и лишь сравнительно малую долю составляют низкомолекулярные соеди-

нения. Структурные компоненты – это вещества, образующие клеточную стенку, они представлены исключительно высокомолекулярными соединениями.

Структурные компоненты подразделяют на углеводную и ароматическую части. *Углеводная часть*, представляющая комплекс полисахаридов, называется холоцеллюлозой. Массовая доля холоцеллюлозы составляет в древесине примерно 70–80%, причем ее содержание в древесине лиственных пород выше по сравнению с хвойными. В состав холоцеллюлозы входят основной компонент древесины – целлюлоза, а также нецеллюлозные полисахариды – гемицеллюлозы. Древесина хвойных пород содержит меньше гемицеллюлоз, чем древесина лиственных пород.

Целлюлоза – это полисахарид, макромолекула которого построена из повторяющихся звеньев – остатков β -D-глюкопиранозы с общей формулой $(C_6H_{10}O_5)_n$ (рис. 4.2).

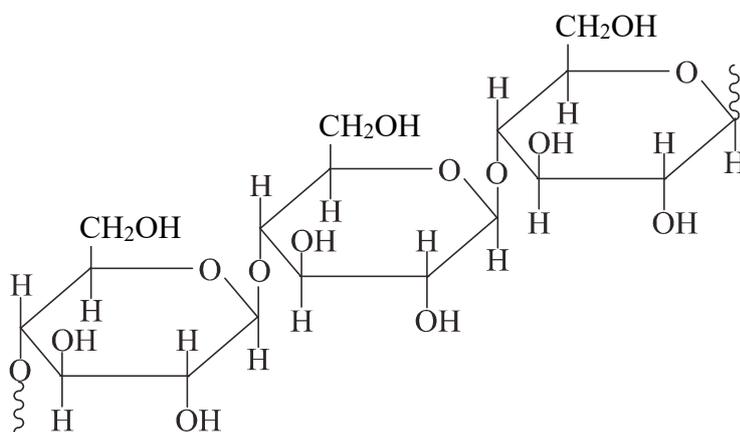


Рис. 4.2. Строение фрагмента молекулы целлюлозы

Макромолекулы гемицеллюлоз построены из остатков различных моносахаридов – пентоз (5 атомов углерода) и гексоз (6 атомов углерода). Большой частью все нецеллюлозные полисахариды – смешанные полисахариды. В анализе древесины их условно подразделяют на пентозаны $(C_5H_8O_4)_n$ и гексозаны $(C_6H_{10}O_5)_n$.

Ароматическая часть древесины – лигнин – представляет собой смесь ароматических полимеров фенольной природы. Массовая доля лигнина в древесине составляет 20–30%, причем хвойные породы содержат больше лигнина, чем лиственные.

В древесине структурные компоненты тесно связаны между собой связями различного типа. Существуют ковалентные связи

(между лигнином и гемицеллюлозами) и силы межмолекулярного взаимодействия (между всеми компонентами), что чрезвычайно затрудняет разделение компонентов и выделение их в чистом виде.

Целлюлозу в лабораторных условиях можно выделить из древесины обработкой смесью азотной кислоты и этанола при кипячении. Спирт удаляет экстрактивные вещества, лигнин нитруется и окисляется азотной кислотой, а нецеллюлозные полисахариды гидролизуются.

4.1. Экстрактивные вещества

Экстрактивными веществами называют вещества, которые могут извлекаться (экстрагироваться) из растительных тканей нейтральными растворителями (вода, диэтиловый эфир, толуол, этанол, ацетон и др.). Экстрактивные вещества широко распространены в природе. Они содержатся во всех древесных породах и травянистых растениях. Содержание экстрактивных веществ в древесине пород умеренной климатической зоны, как правило, невелико – их массовая доля обычно не превышает 3–4% (за исключением дуба и лиственницы, в древесине которых много водорастворимых веществ).

Экстрактивные вещества весьма разнообразны по своему составу. Так, в состав экстрактивных веществ входят эфирные масла, смолистые вещества, терпены, углеводы, смоляные кислоты, жирные кислоты, жиры, воски, фенольные соединения, танины, пигменты, витамины, липиды и т. д. Экстрактивные вещества представляют собой низкомолекулярные соединения. Количество экстрактивных веществ и их состав будут определяться не только древесной породой, но и условиями произрастания и возрастом дерева.

Вещества, экстрагируемые из древесины органическими растворителями, условно называют смолами. В анализе технических целлюлоз эту группу веществ обозначают как смолы и жиры. Они подразделяются на омыляемые соединения (смоляные и высшие жирные кислоты, жиры, воски) и неомыляемые вещества – фитостерины и многие другие активные биологические вещества. Состав смол лиственных и хвойных пород древесины различен. В смоле лиственных пород отсутствуют смоляные кислоты.

К веществам, растворимым в воде, относят фенольные соединения (танины, красители и др.), моносахариды, некоторые полисахариды.

риды, полиурониды, белки, растворимые соли и др. Так, горячей водой из древесины дуба, коры ели или лиственницы можно извлекать в относительно большом количестве таннины, используемые в качестве органических дубильных веществ в кожевенном производстве.

Поскольку состав экстрактивных веществ очень разнообразен и количественное выделение отдельных компонентов затруднено, в анализе древесины чаще всего определяют указанные группы веществ – летучие с паром, экстрагируемые органическими растворителями и растворимые в воде.

При определении веществ, растворимых в органических растворителях, используют один растворитель, или последовательно ряд, или смеси растворителей. По растворяющей способности наиболее часто применяемые органические растворители можно расположить в следующий ряд: петролейный эфир > диэтиловый эфир > толуол > дихлорметан, дихлорэтан > ацетон > этанол. Ни один из растворителей в отдельности не извлекает все экстрактивные вещества. Смеси более эффективны, чем индивидуальные растворители. До недавнего времени наилучшей из них считали спирто-бензольную смесь. Однако из-за большой токсичности бензола вместо нее в смеси рекомендуют использовать спирто-толуольную смесь (1 : 2). Она удаляет все смолы, но не удаляет некоторые жиры. По сравнению с этиловым эфиром смесь устраняет больше фенольных (в том числе некоторые таннины и красители) и окисленных соединений. По составу извлекаемых веществ к спирто-толуольной смеси близок ацетон, но смесь лучше удаляет смоляные кислоты, а ацетон – жирные кислоты и неомыляемые вещества.

Экстрактивные вещества имеют важное практическое значение. Они играют очень большую роль в жизни дерева: участвуют в процессе фотосинтеза (хлорофилл); служат резервными питательными веществами (крахмал, жиры и др.); обладая фунгицидным, бактерицидным и инсектицидным действием, обеспечивают устойчивость к дереворазрушающим грибам, микроорганизмам и насекомым (фенольные соединения); защищают при повреждениях (живица). Экстрактивные вещества в значительной степени определяют цвет и запах древесины. Содержащиеся в некоторых древесных породах красители делают их древесиной ценным отделочным материалом (красное дерево). При механической переработке древесины экстрактивные вещества могут повлиять на ее обрабатываемость инструментами и привести к их

коррозии. Экстрактивные вещества оказывают сильное влияние на проницаемость древесины и тем самым на процессы ее пропитки растворами антисептиков, антипиренов и химических реагентов.

Очень важное значение имеют экстрактивные вещества в химической технологии древесины. В лесохимии на переработке экстрактивных веществ основаны канифольно-терпентинное и канифольно-экстракционное производства. Сырьем в канифольно-терпентинном производстве служит живица, главным образом сосновая, добываемая подсочкой дерева. При переработке живицы отгоняют эфирные масла, получая в качестве продуктов живичный скипидар (смесь летучих терпеновых углеводородов) и живичную канифоль (смесь смоляных кислот). В канифольно-экстракционном производстве из смолистой древесины, главным образом соснового пневого осмола (просмолившаяся после рубки леса древесина пней и корней), бензином извлекают смолы, из которых затем отгоняют экстракционный скипидар, получая в остатке экстракционную канифоль.

Скипидар применяют в качестве растворителя при производстве красок, лаков, мастик. Продукты на основе компонентов скипидара используются в химической промышленности, медицине, парфюмерии. Из скипидара получают искусственную камфору. Канифоль и ее производные широко применяются для модифицирования лакокрасочных материалов, в производстве электроизоляционных материалов.

4.2. Общие указания на проведение химического анализа древесины и ее компонентов

При химическом анализе древесины и ее компонентов используют только воздушно-сухие образцы исследуемого сырья, которые содержат определенное количество гигроскопической влаги, зависящее от влажности окружающего воздуха. Подвергать анализу высушенные в сушильном шкафу образцы не рекомендуется, так как в древесине могли произойти химические превращения. Кроме того, навески сухих образцов быстро поглощают влагу, поэтому точное определение их массы затрудняется. Для получения сравнимых данных массовую долю любого компонента в процентах рассчитывают по отношению к абсолютно сухой древесине. С этой целью в отдельных пробах определяют влажность.

Во всех опытах для взвешивания навесок древесины (в виде опилок), а также выделенных из нее компонентов или их производных при гравиметрических (весовых) анализах пользуются аналитическими весами. Взвешивание проводят с точностью до 0,0002 г в стеклянных или алюминиевых бюксах, которые предварительно должны быть высушены до постоянной массы.

Влажные образцы не следует помещать в шкаф с частично высушенными. Рекомендуется сначала подсушить влажные образцы на воздухе, а затем – в сушильном шкафу. Воздушно-сухие вещества сначала помещают в сушильный шкаф «для влажных веществ» на 1 ч, затем высушиваемое вещество (опилки в бюксе или компоненты древесины на фильтрах) переносят в шкаф «для сухих веществ» и продолжают сушку в течение 2 ч, после чего охлаждают в эксикаторе (20–30 мин) и взвешивают. Далее сушку продолжают в сушильном шкафу «для сухих веществ» по 1 ч до достижения постоянной массы.

При сушке не воздушно-сухих, а влажных веществ первоначальная сушка должна продолжаться на протяжении 2–3 ч.

Во избежание возможных ошибок из-за поглощения влаги гигроскопическими высушенными веществами стеклянные пористые или бумажные фильтры с компонентами древесины для охлаждения в эксикаторе и последующего взвешивания желательнее помещать в закрытый бюкс.

Постоянной массой в анализе древесины условно считают такое значение, которое отличается от предыдущего не более чем на 0,0009 г. При этом сравнивают два последовательных значения, полученных в течение одного рабочего дня. При прерывании сушки (с хранением частично высушенного образца в эксикаторе) в следующий рабочий день необходимо произвести не менее двух операций сушки по 1 ч с последующим охлаждением и взвешиванием. При увеличении массы в результате окисления кислородом воздуха за постоянную массу принимают последнее наименьшее значение.

Массовую долю определяемого компонента в процентах по отношению к абсолютно сухой древесине рассчитывают с точностью до 0,01%. Результаты параллельных определений усредняют с точностью до 0,1%. Если расхождение превышает допустимое значение, анализ повторяют.

В анализе древесины и ее компонентов важное значение имеет фильтрование – вспомогательная операция перед дальнейшей

обработкой осадка или фильтрата. Оборудование для простого фильтрования состоит из стеклянной конусообразной воронки (широкой или узкой), фильтра и приемника фильтрата. В качестве фильтрующего материала используют фильтровальную бумагу. Фильтровать можно через гладкие конусообразные фильтры или же для ускорения – через складчатые. Размер воронки зависит от объема фильтруемой смеси.

Для быстрого фильтрования удобны большие воронки и фильтры, но при этом увеличиваются потери вещества. Размер фильтра должен соответствовать размеру воронки; края фильтра должны находиться чуть ниже краев воронки и ни в коем случае не выступать за ее пределы. В процессе фильтрования рекомендуется непрерывным доливанием поддерживать примерно постоянный уровень жидкости на фильтре для увеличения гидростатического давления.

Сорт фильтровальной бумаги выбирается в зависимости от цели работы. Чем плотнее бумага, тем более тонкие суспензии можно через нее фильтровать, но сам процесс замедляется.

Фильтровальная бумага должна быть механически прочной и устойчивой к действию кислот и щелочей. Такими качествами обладают беззолные фильтры. Наименее плотную быстрофильтрующую бумагу («красная лента») используют для фильтрования аморфных осадков, состоящих из крупных частиц, среднефильтрующую («белая лента») – в большинстве случаев и медленнофильтрующую («синяя лента») – для тонкодисперсных осадков. В отдельных случаях (анализ жиров и восков) применяют обезжиренную бумагу («желтая лента»). Особая высококачественная бумага служит для бумажной хроматографии.

Ускорить фильтрование можно повышением или понижением давления (отсасыванием). Аппаратура для фильтрования при пониженном давлении состоит из устройства для фильтрования и приемника, приспособленного для пониженного давления (вакуума). В качестве приемников применяют специальные толстостенные колбы с тубусом для фильтрования в вакууме (отсосные колбы, или колбы Бунзена), а в качестве устройства для фильтрования – воронку Бюхнера (фарфоровая воронка с дырчатой перегородкой). На перегородку помещают достаточно прочный бумажный или плотняный фильтр (при необходимости можно положить друг на друга два фильтра), диаметр которого должен быть немного мень-

ше диаметра перегородки. Чтобы обеспечить плотное прилегание к воронке, его смачивают водой и прижимают к перегородке.

Для фильтрования небольшого количества осадков, например выделенных компонентов древесины (с последующей их сушкой до постоянной массы), вместо воронок Бюхнера используют стеклянные пористые фильтры с размерами пор 40–100 и 100–160 мкм.

При фильтровании тонкодисперсных и гелеобразных осадков прибегают к вспомогательным фильтровальным материалам. Например, при фильтровании тонкодисперсного лигнина можно использовать «нафталиновую подушку».

4.2.1. Определение влажности древесины и ее компонентов

Древесина и выделенные из нее компоненты гигроскопичны и в воздушно-сухом состоянии содержат определенное количество гигроскопической воды в равновесии с влажностью воздуха. При анализе древесины и ее компонентов определяют влажность (относительную влажность) образца в отдельных параллельных пробах (не менее двух) и рассчитывают по ней коэффициент сухости ($K_{\text{сух}}$), показывающий относительное содержание в пробе древесины абсолютно сухого материала. От правильного определения влажности зависит точность всех химических анализов.

Для определения влажности древесины и ее компонентов служат различные методы: отгонка воды с неполярными растворителями, высушивание в различных условиях, титрование воды реактивом Фишера.

Метод определения влажности отгонкой воды с неполярным растворителем основан на отгонке воды в виде азеотропной смеси с несмешивающимся с водой органическим неполярным растворителем, в качестве которого чаще всего используют толуол или ксилол. Лучше всего применять толуол из-за низкой точки кипения (110°C) по сравнению с ксилолом (139°C), так как при более высокой температуре может наблюдаться разложение полисахаридов с выделением воды. Количество отогнанной воды определяют либо измерением ее объема (в градуированном приемнике), либо взвешиванием (после слива из приемника).

Этот метод предпочтительнее для определения влажности древесины с высоким содержанием растворимых в воде летучих

компонентов. Они вносят в результаты анализа ошибку, поэтому для получения достаточно точных данных необходимо использовать большие навески.

Определение влажности высушиванием является наиболее простым, хорошо воспроизводимым и достаточно точным для большинства случаев, однако в известной степени условным методом. При высушивании могут удаляться летучие вещества, что приводит к завышению значения влажности. Сушка может сопровождаться окислением компонентов древесины, в результате чего увеличивается ее масса вследствие присоединения кислорода.

Анализ заключается в высушивании навески древесины и ее компонентов (около 1 г или более) в бюксе (стеклянном или алюминиевом) до постоянной массы при температуре 100–105°C. При температуре ниже 100°C удаление воды может быть неполным, а при температуре выше 105°C может наблюдаться деградация компонентов древесины, приводящая к потере массы.

Метод титрования воды реактивом Фишера основан на химической реакции между веществом (древесиной) и реагентом (титрантом) и позволяет определять количество вещества, растворенного в образце. Благодаря селективной реакции с водой титрование по методу Карла Фишера является одним из наиболее точных и воспроизводимых методов определения содержания воды. Однако из-за сложности аппаратного оформления данный метод не получил широкого применения в промышленности.

4.2.2. Определение зольности древесины и ее компонентов

Массовая доля минеральных веществ в древесине низкая (для пород умеренной климатической зоны она составляет 0,1–1,0%, а для пород субтропической и тропической зон может достигать 5–8%).

Минеральные вещества при сжигании древесины образуют золу. Содержание минеральных веществ в древесине характеризуется количеством золя, но не равно ему точно. При сжигании и последующем прокаливании золы многие минеральные вещества переходят в оксиды или карбонаты, возможны также потери золы, обусловленные летучестью некоторых хлоридов и солей аммония. Состав золы определяют химическим анализом с использованием гравиметрических, титриметрических, фотоколориметрических и ком-

плексометрических методов, а также методами спектроскопии пламени, эмиссионной спектроскопии, атомной абсорбционной спектроскопии, нейтронного активационного анализа и др.

Определение зольности методом сжигания основано на сжигании древесины в фарфоровом тигле с последующим прокаливанием остатка в муфельной печи. Для нахождения зольности можно использовать высушенные при установлении влажности опилки. Согласно большинству методик, прокаливание проводят при 550–600°C ($(575 \pm 25)^\circ\text{C}$), что соответствует температуре слабого красного каления муфельной печи. Для получения точных результатов температуру необходимо контролировать. Иногда при анализе древесины определяют так называемую нелетучую золу при $(800 \pm 20)^\circ\text{C}$ для характеристики зольности и общую золу при температуре $(425 \pm 10)^\circ\text{C}$ для определения состава золы. Тигель с золой перед взвешиванием рекомендуется охлаждать всегда до одной и той же температуры.

4.3. Анализ целлюлозы. Определение устойчивости целлюлозы к действию щелочей

При действии на целлюлозу растворов щелочей происходят как структурные и химические изменения, так и физико-химические процессы. Последние приводят к интенсивному набуханию (увеличивается диаметр целлюлозного волокна и уменьшается диаметр целлюлозы) и частичному растворению (неограниченное набухание) целлюлозы.

Способность целлюлозы набухать и растворяться в гидроксиде натрия имеет важное техническое значение, особенно в вискозном производстве и при получении эфиров целлюлозы. В воде целлюлоза набухает значительно меньше, чем в щелочных растворах, но все равно играет решающую роль в производстве бумаги и картона. Набухшие волокна более пластичны, гибки, легко фибриллируются, меньше повреждаются при размоле, что способствует улучшению свойств бумаги и картона.

Для характеристики устойчивости целлюлозы к растворяющему действию щелочей в производстве мерсеризованных хлопчатобумажных тканей были введены понятия α -, β - и γ -целлюлозы. С появлением производства искусственных волокон и пленок эти

понятия стали использоваться для оценки качества исходного целлюлозного сырья:

– *α-целлюлоза* – фракция технической целлюлозы, которая не растворяется в 17,5%-ном растворе NaOH при 20°C. Представляет собой фракцию высокомолекулярной целлюлозы со степенью полимеризации выше 200, но она не является индивидуальным химическим соединением. В ее составе содержатся нецеллюлозные полисахариды, совместно ориентированные с целлюлозой, и их фракции со сравнительно высокой степенью полимеризации, а также некоторая часть остаточного лигнина;

– *β-целлюлоза* – фракция технической целлюлозы, которая растворяется при обработке 17,5%-ным раствором NaOH, но высаживается из раствора при последующем подкислении. Это низкомолекулярная разрушенная целлюлоза с примесями нецеллюлозных полисахаридов. Она образуется во время варки и отбеливания целлюлозы;

– *γ-целлюлоза* – фракция технической целлюлозы, оставшаяся в растворе после подкисления. Она представляет собой низкомолекулярную фракцию, состоящую в основном из гемицеллюлоз. В ней также содержится небольшое количество продуктов гидролитического и окислительного распада целлюлозы.

Химический состав *α*-, *β*- и *γ*-целлюлозы не постоянен и зависит от состава исходной целлюлозы и метода ее получения.

Подразделяя целлюлозу на фракции, следует помнить, что это деление условно и понятия *α*-, *β*- и *γ*-целлюлозы являются техническими. Они характеризуют степень деструкции технической целлюлозы и позволяют косвенно судить о пригодности целлюлозы для тех или иных промышленных целей.

Лабораторная работа № 13 **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ** **ДРЕВЕСИНЫ**

Цель работы: ознакомиться с методикой выделения из древесины веществ, экстрагируемых в органических растворителях.

Исходные вещества: древесные опилки; древесное волокно; 2–3 г древесной стружки; 300 мл этилового эфира; 300 мл спирто-толуольной смеси (соотношение 1 : 1).

Оборудование: аппарат Сокслета (рис. 4.3), состоящий из круглодонной колбы (500 мл) для растворителя, экстрактора и обратного холодильника; фильтровальная бумага; термометр; аналитические весы; мерный цилиндр; системы для отгонки эфира (рис. 4.4): прямой холодильник, насадка Вюрца, аллонж, коническая колба емкостью 300 мл; сушильный шкаф; водяная или песчаная баня; электрическая плита.

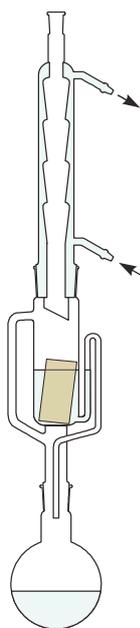


Рис. 4.3. Аппарат Сокслета для экстракции

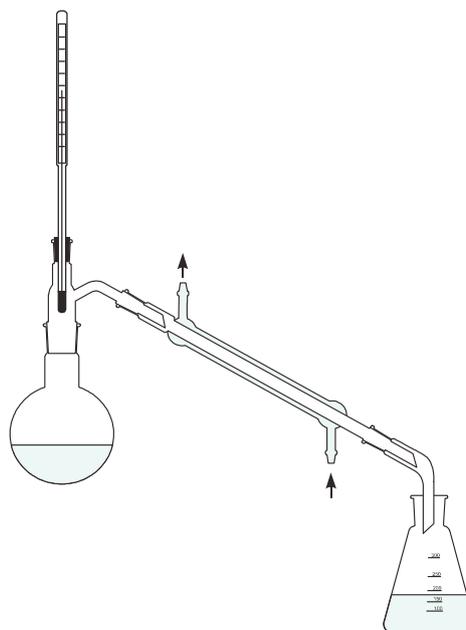


Рис. 4.4. Установка для отгонки растворителя

Порядок выполнения работы

1. Навеску воздушно-сухих древесных опилок около 2–3 г, взвешенную на аналитических весах, поместить в гильзу. Гильзу сделать из фильтровальной бумаги, дважды обернув ее вокруг цилиндра несколько меньшего размера, чем насадка для экстрагирования.

2. Гильзу поместить в экстрактор, причем уровень опилок должен быть на 1,0–1,5 см ниже верхнего уровня сифонной трубки.

3. В круглодонную колбу для растворителя залить этиловый эфир или спиртотолуольную смесь ($\frac{4}{5}$ объема колбы).

4. Собрать лабораторную установку (рис. 4.3), подключить воду и нагреть систему для экстракции на водяной или песчаной бане.

5. Экстракцию проводить в течение 6–8 ч при энергичном кипении растворителя (сливы через сифонную трубку должны

происходить примерно через каждые 10 мин). Пары растворителя поднимаются по широкой трубке экстрактора, конденсируются в холодильнике, и спиртобензольная смесь стекает в насадку Сокслета на опилки.

6. Экстракт перелить в предварительно высушенную и взвешенную колбу и удалить растворитель отгонкой на водяной или песчаной бане через прямой холодильник.

7. Колбочку со смолой сушить в сушильном шкафу при $(103 \pm 2)^\circ\text{C}$ до постоянного веса, на что обычно требуется 4–6 ч, и взвесить на аналитических весах.

8. Массовую долю экстрактивных веществ рассчитать по отношению к абсолютно сухой навеске с точностью до 0,1% по следующей формуле:

$$E = \frac{m_1 - m}{g} \cdot 100\%,$$

где m_1 – масса колбы со смолой, г; m – масса пустой колбы, г; g – масса абсолютно сухой навески древесины, г.

Массовую долю экстрактивных веществ можно вычислить также и по потере массы навески древесины после экстрагирования по отношению к исходному образцу.

9. Результаты оформить в виде табл. 4.1.

Таблица 4.1

Определение экстрактивных веществ в древесине

Порода	Масса опилок до экстракции, г	Масса бумажной гильзы с опилками, г		Потеря массы для опилок, г	Масса пустой колбы, г	Масса колбы после отгонки растворителя, г	Масса экстрактивных веществ, г	Массовая доля экстрактивных веществ, %
		до экстракции	после экстракции					

Задание

Определить содержание экстрактивных веществ в образцах древесины разных пород.

Вопросы для допуска к лабораторной работе

1. Какие компоненты древесины относят к экстрактивным веществам? Как их классифицируют? Что такое эфирные масла, смолы, танины?
2. Назовите органические растворители, применяемые для извлечения экстрактивных веществ из древесины.
3. Как работает аппарат Сокслета?
4. Для чего древесные опилки помещают в гильзу, сделанную из фильтровальной бумаги?

Лабораторная работа № 14 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛАЖНОСТИ ДРЕВЕСИНЫ (ЦЕЛЛЮЛОЗЫ) ВЫСУШИВАНИЕМ

Цель работы: освоить методики определения влажности древесины (целлюлозы).

Исходные вещества: древесина (целлюлоза); древесные опилки.

Оборудование: сушильный шкаф; бюкс; аналитические весы; эксикатор.

Порядок выполнения работы

1. Чистый пустой бюкс (вместе с крышкой в открытом виде) высушить в сушильном шкафу при $(103 \pm 2)^\circ\text{C}$ до постоянной массы.
2. Затем в бюкс поместить навеску опилок (целлюлозы) массой около 1 г и сушить с навеской в течение 3 ч.
3. Перед извлечением из сушильного шкафа бюкс закрыть крышкой, поместить в эксикатор и после охлаждения взвесить. Время охлаждения должно быть постоянным. Перед взвешиванием крышку бюкса на короткое время приоткрыть, чтобы уравнять давление воздуха.
4. Повторить сушку по 1 ч (с последующим охлаждением и взвешиванием) до постоянной массы.
5. Относительную влажность древесины рассчитать по формуле

$$W = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m} \cdot 100\%,$$

где m_1 , m_2 – масса бюкса с навеской соответственно до и после высушивания, г; m – масса пустого бюкса, г.

Расхождение между результатами двух параллельных определений не должно превышать 0,5%.

6. Коэффициент сухости древесины вычислить по следующей формуле:

$$K_{\text{сух}} = \frac{100 - W}{100} = \frac{m_2 - m}{m_1 - m}.$$

В последующих химических анализах для расчета абсолютно сухой навески древесины значение воздушно-сухой навески умножить на коэффициент сухости.

Задания

1. Определить относительную влажность древесины.
2. Рассчитать коэффициент сухости древесины.

Вопросы для допуска к лабораторной работе

1. Раскройте суть понятий относительной, абсолютной влажности и коэффициента сухости.
2. Назовите методы определения влажности, которые вы знаете. Перечислите их достоинства и недостатки.
3. Чем определяется указанный диапазон $((103 \pm 2)^\circ\text{C})$ температур для сушки?
4. Какие свойства древесины вынуждают использовать для сушки только бюксы с крышками?
5. Что понимают под термином «постоянная масса»? Как она достигается и определяется?

Лабораторная работа № 15 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛЬНОСТИ МЕТОДОМ СЖИГАНИЯ

Цель работы: освоить методики определения минеральных веществ в древесине (целлюлозе).

Исходные вещества: древесина (целлюлоза); древесные опилки; 3%-ный раствор H_2O_2 .

Оборудование: муфельная печь; электрическая плита; эксикатор; аналитические весы; тигель; несгораемая подставка.

Порядок выполнения работы

1. Пустой фарфоровый тигель с крышкой прокалить в муфельной печи при температуре $(575 \pm 25)^\circ\text{C}$ (или заданной) до постоянной массы.

2. В тигель поместить навеску опилок (целлюлозы) массой 2–3 г. Она должна занимать не более половины объема тигля.

3. Сначала осторожно озолить пробу на плитке или на краю муфельной печи, при этом нельзя допускать воспламенения древесины (целлюлозы) во избежание потерь золы.

4. Затем тигель прокалить в муфельной печи в течение 3–4 ч до полного удаления углерода, о чем свидетельствует отсутствие черных точек. Если зола имеет темный цвет, то ее следует осторожно смочить несколькими каплями 3%-ного раствора H_2O_2 , выпарить жидкость, помещая тигель на плитку, и вновь прокалить около 1 ч.

5. Тигель извлечь из муфельной печи, закрыть крышкой и дать немного остыть, поместив на несгораемую подставку (1–2 мин), после чего перенести в эксикатор.

6. После охлаждения тигель с золой взвесить и продолжить прокаливание по 1 ч до достижения постоянной массы (разница двух последних взвешиваний должна быть не более 0,0002 г).

7. Массовую долю золы к абсолютно сухой древесине (целлюлозе) рассчитать по формуле

$$A = \frac{m_1 - m}{g} \cdot 100\%,$$

где m_1 – масса тигля с золой, г; m – масса пустого тигля, г; g – масса абсолютно сухой навески древесины (целлюлозы), г.

Расхождение между результатами параллельных определений не должно превышать 0,05%.

Задание

Определить массовую долю золы к абсолютно сухой древесине.

Вопросы для допуска к лабораторной работе

1. Что такое зольность древесины (целлюлозы)?
2. Каким образом минеральные вещества попадают в целлюлозу?
3. Расскажите о влиянии минеральных веществ, содержащихся в древесине (целлюлозе), на процесс ее сжигания.

4. Для чего необходимо определять содержание минеральных веществ?
5. Что делать, если зола после прокаливания имеет темный цвет?
6. Приведите методы, используемые для определения зольности древесины.

Лабораторная работа № 16

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ α -ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Цель работы: освоить методики определения содержания α -целлюлозы.

Исходные вещества: целлюлоза; 17,5%-ный раствор NaOH; 9,5%-ный раствор NaOH; фенолфталеин; дистиллированная вода.

Оборудование: фарфоровый стакан вместимостью 200 см³; стаканчик для взвешивания; стеклянный фильтр; воронка Бюхнера; бюкс; сушильный шкаф; термостат; фарфоровая воронка; стеклянная палочка; ножницы; аналитические весы.

Порядок выполнения работы

1. Образец целлюлозы разрезать на кусочки размером 10×10 мм.
2. Отмерить навеску около 3 г (с точностью до 0,0002 г) и поместить ее в фарфоровый стакан вместимостью 200 см³.
3. Далее порциями добавлять 45 см³ 17,5%-ного раствора NaOH. Вначале прилить 15 см³ и осторожно перемешать стеклянной палочкой в течение 2–3 мин. Затем добавить остальные 30 см³ раствора и перемешать в течение 1 мин.
4. Стакан со смесью поместить в термостат с температурой (20,0 ± 0,2)°C на 45 мин, считая время с момента начала обработки целлюлозы щелочью.
5. По истечении этого времени к массе прилить 45 см³ дистиллированной воды, осторожно перемешать на протяжении 1–2 мин и перенести на стеклянный фильтр или воронку Бюхнера. Фильтрацию проводить с небольшим отсосом, дважды пропуская фильтрат через слой волокна.
6. Остаток на фильтре промыть в три приема по 25 см³ 9,5%-ным раствором NaOH.
7. Каждую новую порцию промывной щелочи прибавлять после полного отсоса предыдущей. Продолжительность промывки должна

составлять 2–3 мин. После отсоса щелочи волокно промыть отдельными порциями дистиллированной воды с промежуточным отсосом. Промывку вести до нейтральной реакции по фенолфталеину.

8. Остаток α -целлюлозы перенести в бюкс и сушить в сушильном шкафу при $(103 \pm 2)^\circ\text{C}$ до постоянной массы.

9. Массовую долю α -целлюлозы к абсолютно сухой целлюлозе вычислить по формуле

$$X_{\alpha} = \frac{m_1 - m}{g} \cdot 100\%,$$

где m_1 – масса бюкса с высушенной целлюлозой, г; m – масса пустого бюкса, г; g – масса абсолютно сухой навески целлюлозы, г.

Расхождение между двумя параллельными определениями не должно превышать 0,3%.

Задание

Определить массовую долю α -целлюлозы к абсолютно сухой целлюлозе щелочным методом.

Вопросы для допуска к лабораторной работе

1. Приведите химическое строение целлюлозы.
2. Опишите надмолекулярную структуру целлюлозы.
3. В чем заключается полидисперсность целлюлозы?
4. Назовите отличия в химическом строении технических и природной целлюлоз.
5. Какова природа растворимых и нерастворимых фракций целлюлозы?
6. Какое влияние оказывает концентрация и вид щелочи на растворимость целлюлозы?
7. Дайте определение понятий α -, β - и γ -целлюлозы.

Лабораторная работа № 17 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ АЗОТНО-СПИРТОВЫМ СПОСОБОМ

Цель работы: ознакомиться с методикой выделения целлюлозы из древесины азотно-спиртовым способом.

Исходные вещества: 1 г древесных опилок; 85 мл смеси азотной кислоты и этилового спирта (1 объем концентрированной

азотной кислоты плотностью $1,4 \text{ г/см}^3$ и 4 объема 95%-ного этилового спирта); дистиллированная вода; соляно-кислый раствор флороглюцина; индикатор метиловый оранжевый.

Оборудование: коническая колба емкостью 250 мл, снабженная обратным холодильником (рис. 4.5); мерный цилиндр объемом 100 мл; водяная баня; стеклянный фильтр; воронка Бюхнера; сушильный шкаф; индикаторная бумага; пинцет; аналитические весы; электрическая плитка.

Порядок выполнения работы

1. Навеску воздушно-сухих древесных опилок массой около 1 г поместить в коническую колбу емкостью 250 мл, добавить 25 мл смеси азотной кислоты и этилового спирта.

2. К колбе присоединить обратный холодильник и кипятить опилки в течение 1 ч на водяной бане.

Следует избегать слишком бурного кипения для предотвращения выбрасывания массы в обратный холодильник и разбрасывания ее по стенкам колбы.

3. После кипячения дать опилкам осесть и осторожно слить жидкость через стеклянный пористый фильтр.

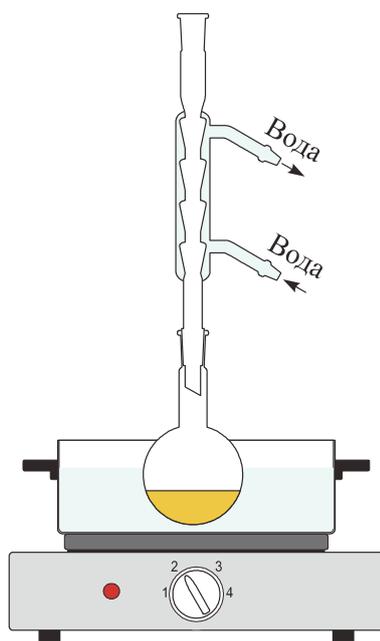


Рис. 4.5. Схема установки для выделения целлюлозы из древесины

4. В колбу добавить 25 мл свежей смеси спирта с азотной кислотой и снова нагреть в колбе с обратным холодильником на водяной бане в течение 1 ч. Такую обработку провести 3 раза.

5. Признаком конца делигнификации древесины служит отсутствие красного окрашивания при действии на опилки солянокислого раствора флороглюцина. После последней обработки целлюлозу отфильтровать на стеклянном пористом фильтре, применяя отсос, промыть 10 мл свежей смеси спирта и азотной кислоты, затем горячей водой до нейтральной реакции на кислоту, высушить в сушильном шкафу при $(103 \pm 2)^\circ\text{C}$ до постоянной массы и взвесить.

Массовую долю целлюлозы вычислить в процентах от массы абсолютно сухой древесины:

$$C = \frac{m_1 - m}{g} \cdot 100\%,$$

где m_1 – масса фильтра с целлюлозой, г; m – масса пустого фильтра, г; g – масса абсолютно сухой навески древесины, г.

6. Результаты оформить в виде табл. 4.2.

Таблица 4.2

Определение целлюлозы в древесине азотно-спиртовым методом

Порода	Масса опилок, г	Масса фильтра, г	Масса фильтра с целлюлозой, г	Масса целлюлозы, г	Массовая доля целлюлозы в древесине, %

Задание

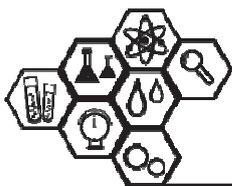
Оценить содержание целлюлозы в древесине различных пород.

Вопросы для допуска к лабораторной работе

1. Приведите химическое строение целлюлозы.
2. Какие вы знаете способы определения содержания целлюлозы в древесине?
3. Опишите химизм процессов, лежащих в основе азотно-спиртового способа определения содержания целлюлозы в древесине.
4. Как определить окончание экстракции древесины азотно-спиртовой смесью?

Контрольные вопросы и задания

1. Дайте характеристику химическому составу древесины.
2. В чем сходство и различие в составе древесины хвойных и лиственных пород?
3. Какие различия в строении, составе и свойствах древесины наблюдаются в зависимости от возраста, условий произрастания?
4. Охарактеризуйте углеводную часть древесины и полимеры, которые ее составляют.
5. Приведите химическое строение целлюлозы.
6. Опишите структуру целлюлозы: фазовые состояния целлюлозы, типы связей между макромолекулами целлюлозы. Какова надмолекулярная структура?
7. Какие структурные модификации целлюлозы вы знаете?
8. Назовите способы выделения целлюлозы из древесины.
9. Приведите классификацию экстрактивных веществ и раскройте их практическое значение.
10. Расскажите о содержании гемицеллюлоз в древесине разных пород.
11. Назовите особенности химических превращений полисахаридов древесины. Приведите реакции с участием функциональных групп (полимераналогичные превращения).
12. Охарактеризуйте химическое строение лигнина, расскажите об его ароматической природе и элементном составе. Какие функциональные группы макромолекул лигнина вы знаете?
13. Приведите структурные единицы лигнина.
14. Какие основные типы связей между фенилпропановыми звеньями макромолекул лигнина вам известны?



СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

5.1. Деформационные свойства полимеров

Деформация полимеров – это изменение формы или объема полимера под действием внешней силы. Деформация материала обуславливается перемещением макромолекул или агрегатов в массе материала.

Выделяют несколько типов деформации: упругую, высокоэластическую и пластическую (необратимую). *Упругая деформация* связана со способностью материала полностью восстанавливать исходную форму сразу же после снятия нагрузки и описывается законом Гука. *Высокоэластическая деформация* характерна только для полимеров с высокой гибкостью макромолекул, в которых конформационные переходы могут происходить достаточно легко. Аналогичную природу имеет вынужденная высокоэластическая деформация. Такая деформация проявляется у полимеров в твердом, стеклообразном состоянии и происходит при быстрых конформационных превращениях под действием больших по величине механических нагрузок. *Пластическая деформация* обуславливается необратимым перемещением макромолекул или их агрегатов.

Способность к большим обратимым деформациям является отличительным свойством полимерных материалов. Это свойство характеризует внутреннюю реакцию полимера на внешнее воздействие, выражающуюся в деформации – изменении формы полимерного образца. В зависимости от видов воздействия на полимерный образец различают деформации растяжения, сжатия, изгиба, сдвига, кручения, всестороннего сжатия и др. Наиболее важным деформационным свойством полимеров является зависимость деформации от величины прилагаемого напряжения – так называемая диаграмма «напряжение – деформация».

Особенности стеклообразного состояния полимеров. При переходе из расплава в твердое состояние в полимерах могут протекать два процесса: кристаллизация (создание упорядоченной структуры) и стеклование (фиксация беспорядочного расположения макромолекул).

Стеклообразные полимерные материалы обладают способностью к так называемому нехрупкому разрушению. Полимерный материал может необратимо деформироваться, но при этом не рассыпаться на множество осколков как минеральные стекла или керамика. Для стеклообразного состояния характерна так называемая вынужденная высокоэластичность (вынужденная высокоэластическая деформация). Рассмотрим кривую растяжения стеклообразного полимера (рис. 5.1).

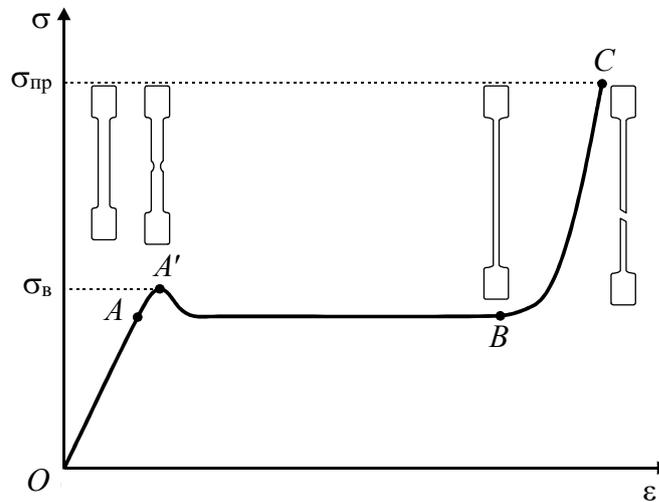


Рис. 5.1. Деформационные кривые, характерные для аморфных полимеров:
 ε — относительное удлинение; σ — напряжение;
 $\sigma_{пр}$ — предел прочности образца; $\sigma_{в}$ — напряжение вынужденной высокоэластической деформации

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

Вынужденная высокоэластичность проявляется в стеклообразных полимерах только при температурах, близких к температуре стеклования $T_{ст}$. Существует еще и температура хрупкости $T_{хр}$ полимера, ниже которой стеклообразный полимер становится хрупким. Вынужденная высокоэластичность проявляется в интервале от $T_{хр}$ до $T_{ст}$.

Особенности высокоэластического состояния полимеров.

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

В зависимости от химического строения все известные виды эластомеров имеют различное межмолекулярное взаимодействие, а их молекулы обладают различной гибкостью. Гибкость цепи любого реального полимера оказывается недостаточной для того, чтобы молекулярная цепь мгновенно реагировала на приложенную нагрузку. Вследствие недостаточной гибкости полимерных цепей при приложении к ним силы происходит отставание деформации от напряжения.

Протекающие во времени процессы перехода из неравновесного состояния в равновесное в результате теплового движения называются релаксационными. Время, в течение которого устанавливается статистическое равновесие, называется временем релаксации. Оно будет определяться структурой полимера, скоростью прилагаемой нагрузки и температурой окружающей среды. Чем больше гибкость полимерных цепей, тем быстрее проходят релаксационные процессы.

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

- упругое последствие;
- релаксация напряжений;
- механический (упругий) гистерезис.

Упругое последствие (ползучесть, крип) заключается в том, что если к полимерному образцу приложить постоянную нагрузку, то с течением времени деформация образца постоянно возрастает и этот процесс может длиться годами (рис. 5.2).

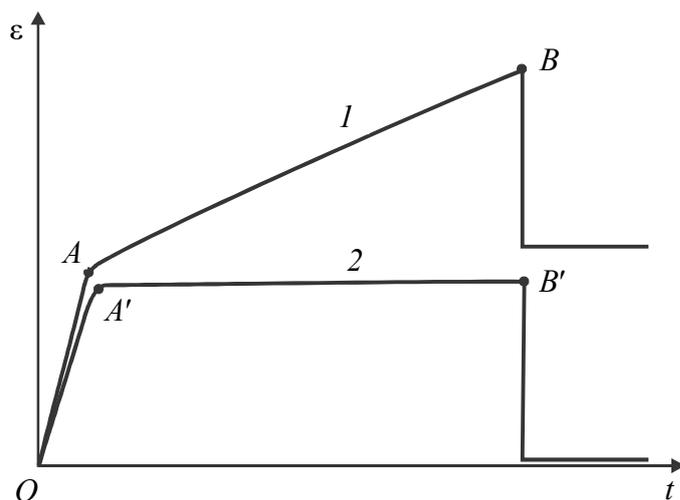


Рис. 5.2. Кривые ползучести полимера:
 1 – кривая для линейного полимера;
 2 – кривая для сшитого полимера;
 t – время; ε – деформация

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

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

Релаксация напряжений. Если мы необходимым значениям напряжения зададим определенную деформацию, то с течением времени напряжение, необходимое для поддержания заданного удлинения, будет уменьшаться. При нагружении образца макро-

молекулы начинают перемещаться относительно друг друга, развивается пластическая деформация, и постепенно образец переходит в ненапряженное состояние (кривая 1 на рис. 5.3). Кривой 2 описывается поведение сшитого полимера, в котором не могут развиваться процессы течения, так как между макромолекулами существуют поперечные связи. Поэтому падение напряжения наблюдается только до некоторого предела.

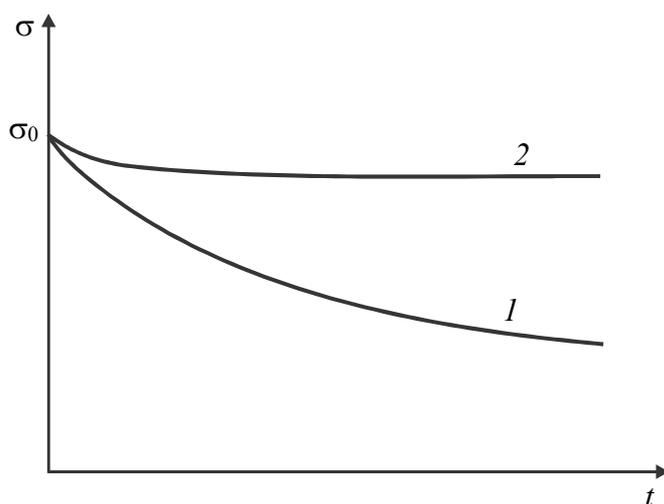


Рис. 5.3. Кривые релаксации напряжений в полимерном образце:
 1 – кривая для линейного полимера;
 2 – кривая для сшитого полимера;
 t – время; σ – напряжение

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

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

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

Механический (упругий) гистерезис. Если мы подвергнем деформации жесткий материал (кривая 1 на рис. 5.4), а затем разгрузим его, то значение деформации ε_0 , которое мы получим при напряжении σ_0 , будет одним и тем же как при нагружении, так и при снятии нагрузки. В случае аморфных полимерных материалов, находящихся в высокоэластическом состоянии, при деформировании мы получим для одного и того же напряжения σ_0 две величины деформации (кривая 2 на рис. 5.4). И всегда величина деформации при разгрузке ε_0'' будет выше, чем при нагружении ε_0' . В конечном образце остаточная деформация будет равна ε' . Площадь петли гистерезиса зависит от частоты нагрузки и от температуры. Чем меньше температура и чем больше частота нагружения, тем меньше площадь петли.

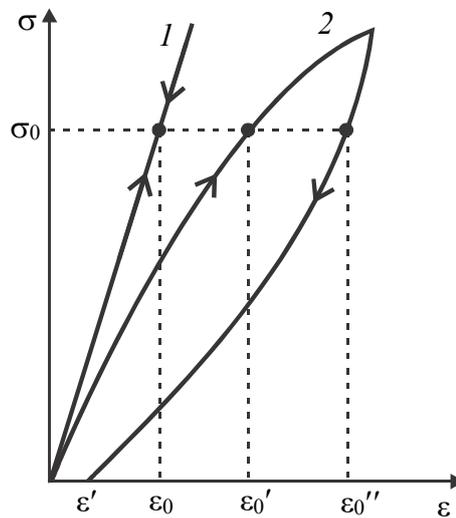


Рис. 5.4. Кривые механического гистерезиса:
 1 — кривая для жесткого полимера;
 2 — кривая для аморфного полимера;
 ε — деформация; σ — напряжение;
 ε' — остаточная деформация; ε_0 — деформация,
 соответствующая заданному напряжению σ_0 ;
 ε_0' — деформация при нагружении;
 ε_0'' — деформация при разгрузке

Явление механического гистерезиса применяется на практике. Когда используют полимерные вещества, то оценивают площадь петли механического гистерезиса, которая будет отвечать механическим потерям в образце. Если необходимо погасить вибрацию,

то в качестве прокладки применяется материал, для которого в данных условиях площадь петли будет наибольшей.

Особенности свойств кристаллических полимеров. Характерная деформационная кривая кристаллического полимера представлена на рис. 5.5. На участке OA развивается упругая деформация. В точке A достигается значение напряжения, при котором образец разрушается. Но часто в точке A начинает протекать перестройка кристаллической структуры полимера, в этом случае кривая растяжения кристаллических полимеров состоит из трех прямолинейных участков.

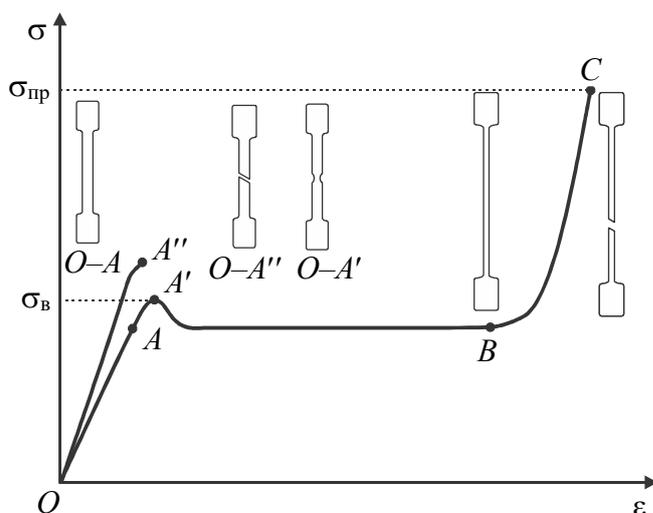


Рис. 5.5. Деформационная кривая, характерная для кристаллического полимера:
 ε — относительное удлинение;
 σ — напряжение; $\sigma_{пр}$ — предел прочности образца;
 $\sigma_в$ — напряжение вынужденной высокоэластической деформации

На первой стадии деформации отрезок OA представляет собой небольшое удлинение, величина которого пропорциональна действующей силе. Затем в точке A на образце внезапно возникает четко оформленная шейка, после чего удлинение увеличивается при постоянном значении напряжения (отрезок AB). На данном участке шейка развивается, т. е. удлиняется за счет более толстой части образца. Деформация на этом отрезке возрастает, она очень большая по величине и становится обратимой при нагревании образца до определенной температуры. Когда весь образец превратится в

шейку, процесс деформации переходит в третью стадию и заканчивается разрушением образца в точке *C*. Деформация на участках *OA* и *BC* является обратимой и исчезает после снятия действующей силы, а деформация на участке *AB* остается, но эта деформация не является истинно необратимой.

5.2. Растворы полимеров

Истинным раствором называется система, в которой одно вещество (растворенное) находится в виде отдельных изолированных молекул, окруженных молекулами второго вещества – растворителя, т. е. вещество диспергировано (раздроблено) до молекул. Полимеры в среде нерастворителя могут давать так называемые дисперсии, когда вещество в виде мельчайших частиц равномерно распределено по объему, и эта система может существовать длительное время.

Особенности растворения полимеров. Растворение полимеров имеет свою специфику в сравнении с растворением низкомолекулярных веществ, которая обусловлена большой длиной макромолекул и сильным межмолекулярным взаимодействием. Особенность растворения полимеров состоит в том, что растворению предшествует стадия *набухания*. Это увеличение массы и объема полимера при контакте с растворителем, которое связано с процессами односторонней диффузии молекул растворителя в полимер. При соприкосновении полимеров с жидкостью ее молекулы начинают быстро проникать в полимерную фазу, а макромолекулы не успевают перейти в фазу растворителя. Полимер начинает постепенно набухать (рис. 5.6). Скорость проникновения растворителя от поверхности вглубь полимера зависит от степени термодинамического сродства растворителя и полимера, уровня межмолекулярного взаимодействия в полимере, а также от температуры.

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

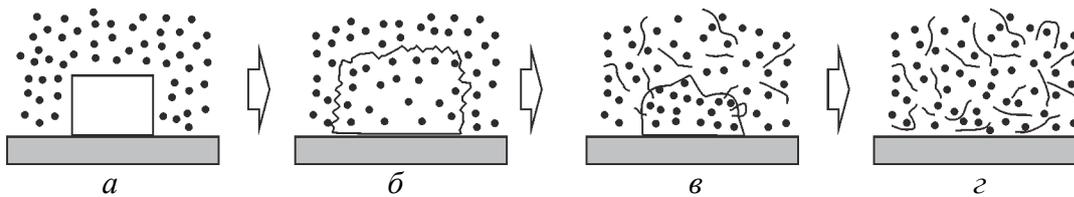


Рис. 5.6. Схема процесса набухания и растворения полимера:
a – начальный момент времени; *б* – набухший под действием растворителя полимер; *в* – растворение поверхностных слоев полимера; *г* – образование раствора полимера

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

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

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

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

Факторы, влияющие на растворимость полимеров.

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

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

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

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

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

Лабораторная работа № 18 **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДЕФОРМАЦИОННЫХ СВОЙСТВ** **ПОЛИМЕРОВ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ**

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

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

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

Порядок выполнения работы

1. Перед проведением испытаний образцы прокондиционировать.
2. При помощи механического прессы штанцевым ножом вырубить из каждого полимера пять образцов в виде лопаток в соответствии с ГОСТ 11262–2017 «Пластмассы. Метод испытания на растяжение».
3. Образцы пронумеровать и измерить толщину и ширину рабочей части лопаток с помощью толщиномера с точностью до 0,1 мм. Затем вычислить площадь поперечного сечения S .
4. На рабочей части лопаток при помощи шаблона и карандаша нанести две риски на расстоянии 20 мм (l_0).
5. Образцы закрепить в зажимах разрывной машины и испытывать, согласно инструкции к разрывной машине. Испытания проводить при скорости перемещения подвижного зажима машины 50 мм/мин. При этом на графике производится запись изменения деформации образца в зависимости от нагрузки.

6. Зафиксировать значения нагрузок при вынужденно-эластической деформации P_m и при разрыве образца P_p , а также расстояние между рисками на рабочей части лопатки при разрыве образца l_p .

7. Результаты испытаний занести в табл. 5.1.

Таблица 5.1

Деформационные свойства исследуемых полимерных материалов

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

8. На основании полученных данных для всех образцов рассчитать:

– разрушающее напряжение при растяжении:

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

– предел текучести при растяжении:

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

– относительное удлинение при разрыве:

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

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

Используя полученную диаграмму, определить начальный модуль упругости в соответствии с ГОСТ 9550–81 «Пластмассы. Методы определения модуля упругости при растяжении, сжатии и изгибе» по следующей формуле:

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

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

Задание

Сопоставить найденные и справочные деформационно-прочностные характеристики исследованных полимеров.

Вопросы для допуска к лабораторной работе

1. Какие вы знаете виды деформации полимеров? Назовите составляющие общей деформации полимеров.

2. Приведите показатели, которые характеризуют деформационные свойства полимеров.

3. Перечислите факторы, влияющие на деформационные свойства полимеров.

4. Какие процессы протекают в полимере при растяжении?

5. Назовите особенности деформации стеклообразных и кристаллических полимеров.

Лабораторная работа № 19 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ НАПРЯЖЕНИЯ

Цель работы: изучить методику определения физической релаксации напряжения эластомеров.

Исходные вещества: пластины резины толщиной 1–2 мм.

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

Порядок выполнения работы

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

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

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

4. Измерение падения напряжения произвести по среднему из испытанных трех образцов. Испытания выполнить при двух ско-

ростях динамометра (100 и 500 мм/мин). Величина падения напряжения дает величину релаксации, а скорость падения напряжения характеризует скорость релаксации.

Напряжение найти по следующей формуле:

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

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

5. Результаты оформить в виде табл. 5.2 и 5.3.

Таблица 5.2

Экспериментальные данные, полученные при изучении физической релаксации напряжения эластомерных композиций

Номер образца	Толщина образца, см	Ширина образца, см	Начальная нагрузка, Н	Нагрузка, Н, через определенное время							
				15 с	30 с	1 мин	5 мин	10 мин	15 мин	20 мин	30 мин
Скорость 100 (500) мм/мин											

Таблица 5.3

Результаты, полученные на основании экспериментальных данных

Номер образца	Начальное напряжение, Н	Напряжение, МПа, через определенное время							
		15 с	30 с	1 мин	5 мин	10 мин	15 мин	20 мин	30 мин
Скорость 100 (500) мм/мин									

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

Задание

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

Вопросы для допуска к лабораторной работе

1. Что подразумевают под релаксационными процессами?
2. Раскройте суть физической релаксации. Какие факторы влияют на скорость физической релаксации?
3. В чем заключается химическая релаксация? Назовите факторы, влияющие на скорость химической релаксации.
4. Поясните суть релаксации напряжения.
5. Опишите влияние температуры на релаксационные процессы.

Лабораторная работа № 20 ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРА

Цель работы: определить молекулярную массу полимера вискозиметрическим методом.

Исходные вещества: 1 г полимера; толуол; пропанол или метанол.

Оборудование: термостат; вискозиметр ВПЖ-2; секундомер; резиновая груша; плоскодонная колба на 200 мл; магнитная мешалка; бюксы (8 шт.); технические весы; воронка Шотта; ножницы; стеклянная вата; сушильный шкаф.

Подготовка раствора полимера

Порядок выполнения работы

1. Для подготовки раствора 1 г полимера, взвешенного на технических весах, растворить в 100 мл растворителя. Если в качестве полимера используется каучук, то для более быстрого растворения его нужно разрезать ножницами на мелкие кусочки. Для растворения используется магнитная мешалка.

2. После растворения полимера раствор профильтровать через воронку Шотта. Если полимером служит каучук, то растворенный каучук профильтровать сначала через стеклянную вату,

затем переосадить, добавляя 100 мл метанола или пропанола к раствору каучука. Каучук при этом выпадает в виде белой студенистой массы, которую следует растворить в новой порции растворителя (100 мл).

Определение концентрации подготовленного раствора полимера

Порядок выполнения работы

1. Три пустых бюкса объемом по 20 мл взвесить на аналитических весах. Налить в каждый бюкс по 10 мл подготовленного раствора полимера и снова взвесить на аналитических весах. Затем растворитель выпарить в сушильном шкафу при температуре 70°C (до постоянной массы) и после выпаривания бюксы снова взвесить.

2. Результаты взвешивания занести в табл. 5.4.

Таблица 5.4

Определение исходной концентрации раствора полимера

Номер бюкса	Вес пустого бюкса, г	Вес бюкса с раствором (10 мл), г	Вес бюкса с осадком, г	Вес осадка, г
1	a_i	x_i	y_i	$z_i = y_i - a_i$

3. Концентрацию исходного раствора (г/10 мл растворителя) рассчитать по формуле

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

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

Определение характеристической вязкости

Порядок выполнения работы

1. Для определения характеристической вязкости взять пять бюксов объемом по 20–30 мл и взвесить на аналитических весах. Налить в бюксы раствор полимера: в первый – 3 мл; во второй – 6 мл; в третий – 9 мл; в четвертый – 12 мл; в пятый – 15 мл.

2. После вновь взвесить на аналитических весах. Затем в бюксы долить чистый растворитель до общего объема, равного 20 мл, т. е. в первый – 17 мл; во второй – 14 мл и т. д.

3. И вновь произвести взвешивание бюксов. Полученные результаты записать в табл. 5.5.

Таблица 5.5

Подготовка растворов для определения характеристической вязкости

Номер бюкса	Вес пустого бюкса, г	Вес бюкса с раствором (3, 6, 9, 12, 15 мл), г	Вес бюкса с добавленным растворителем, г	Вес раствора полимера (3, 6, 9, 12 и 15 мл), г	Вес разбавленного раствора (20 мл), г
1	a_i	b_i	c_i	$d_i = b_i - a_i$	$e_i = c_i - a_i$

4. Для каждого подготовленного таким образом разбавленного раствора определить время истечения. Полученные результаты занести в табл. 5.6.

Таблица 5.6

Результаты определения характеристической вязкости

Номер бюкса	Коэффициент разбавления	Концентрация раствора, г/мл	Время истечения, с	Относительная вязкость	Удельная вязкость	Приведенная вязкость
1	$k_i = \frac{d_i}{e_i}$	$C = k_i \cdot C_0$	t_i	$\eta_{отн} = \frac{t_i}{t_0}$	$\eta_{уд} = \eta_{отн} - 1$	$\eta_{прив} = \frac{\eta_{уд}}{C}$

Определение времени истечения раствора при помощи вискозиметра ВПЖ-2

Порядок выполнения работы

Вискозиметр ВПЖ-2 (рис. 5.7) представляет собой V-образную трубку, в колено 1 которой впаян капилляр. При измерении вязкости жидкость из расширения течет по капилляру в нижний резервуар.

1. На отводную трубку 3 надеть резиновую трубку. Далее, зажав пальцем колено 2 и перевернув вискозиметр, опустить колено 1 в сосуд с нефтепродуктом и засосать его (с помощью резиновой груши, водоструйного насоса или иным способом) до метки М₂, следя за тем, чтобы в жидкости не образовались пузырьки воздуха.

В момент, когда уровень жидкости достигнет метки M_2 , вискозиметр вынуть из сосуда и быстро перевернуть в нормальное положение. Снять с внешней стороны конца колена 1 избыток жидкости и надеть на него резиновую трубку.

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

3. На основании полученных значений построить график зависимости в координатах $\eta_{уд} / C - C$ (рис. 5.8) и экстраполяцией к нулевой концентрации определить значение характеристической вязкости $[\eta]$.

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

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

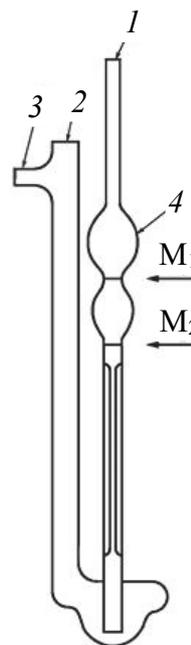


Рис. 5.7. Вискозиметр ВПЖ-2: $1, 2$ – колено; 3 – отводная трубка; 4 – расширение

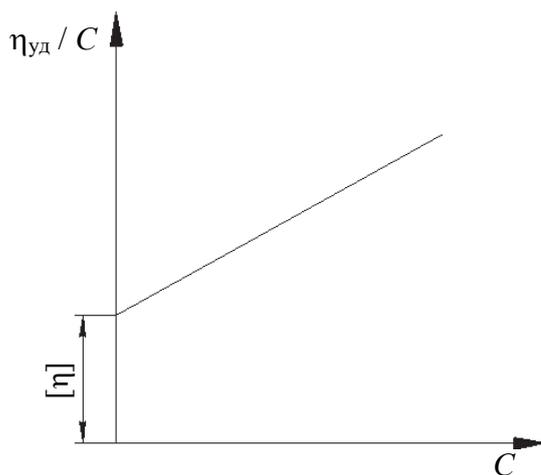


Рис. 5.8. Зависимость $\eta_{уд} / C$ от концентрации C для раствора полимера

Значения констант K и α для некоторых полимеров приведены в табл. 5.7.

Таблица 5.7

Значения констант K и α для некоторых полимеров

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

Задание

Рассчитать молекулярную массу полимера вискозиметрическим методом.

Вопросы для допуска к лабораторной работе

1. В чем сходство и различие растворов низко- и высокомолекулярных соединений?
2. Что такое характеристическая вязкость? Назовите методы определения, которые вы знаете.
3. На чем основано определение молекулярной массы методом вискозиметрии?
4. Каков принцип действия вискозиметра ВПЖ-2?

Лабораторная работа № 21 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КАПЛЕПАДЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

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

Исходные вещества: полиэфирная смола, полученная из адипиновой кислоты и этиленгликоля; 1–2 г фенолформальдегидной новолачной смолы; глицерин.

Оборудование: прибор Уббелоде; чашка для разогрева смолы; стеклянная пластинка; электрическая плитка.

Порядок выполнения работы

Температурой каплепадения называют температуру, при которой капля олигомера или полимера отделяется от равномерно нагретой массы испытуемого вещества под действием собственной массы. Температуру каплепадения определяют в приборе Уббелодде (рис. 5.9).

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

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

2. После застывания расплава чашечку поместить в гильзу. Когда прибор собран, начать нагревание со скоростью $1^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Температура, при которой капля расплавленного полимера проходит через отверстие в дне чашечки и падает на дно пробирки, считается температурой каплепадения. Метод пригоден для испытания полимеров только сравнительно низкой молекулярной массы (до 10 000).

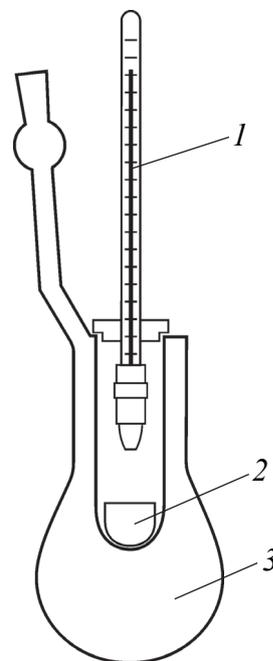


Рис. 5.9. Прибор Уббелодде:
1 – термометр с гильзой и чашечкой; 2 – тигель;
3 – термостат

Задания

1. Определить температуру каплепадения для предложенных полимеров, синтезированных в лаборатории.
2. Сделать вывод о молекулярной массе анализируемого полимера.

Вопросы для допуска к лабораторной работе

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

Лабораторная работа № 22

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ НАБУХАНИЯ СШИТЫХ ПОЛИМЕРОВ

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

Исходные вещества: пластины вулканизированной резины с различной степенью вулканизации толщиной 2 мм; толуол и гептан или ксилол и гексан; эфир.

Оборудование: аналитические весы; секундомер; бюксы емкостью 50 см³ (2 шт.); пинцет; ножницы; фильтровальная бумага.

Порядок выполнения работы

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

2. Образцы взвесить на аналитических весах.

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

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

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

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

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

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

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

8. Полученные результаты оформить в виде табл. 5.8.

Таблица 5.8

**Результаты, полученные в процессе
изучения кинетики набухания сшитых полимеров**

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

Задания

1. Сопоставить степень набухания образцов резины в двух растворителях и объяснить наблюдаемые различия.

2. Оценить степень сшивки различных образцов.

Вопросы для допуска к лабораторной работе

1. Дайте определение понятия «набухание».

2. Что понимают под степенью набухания?

3. Чем отличается ограниченное набухание от неограниченного?

Контрольные вопросы и задания

1. Какие деформационные свойства полимеров вы знаете? Назовите составляющие общей деформации полимеров.

2. Приведите особенности деформации стеклообразных и кристаллических полимеров.

3. Что означает высокоэластичность полимеров? Какая существует связь высокоэластической деформации со строением полимеров?

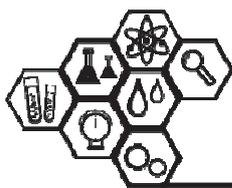
4. Охарактеризуйте релаксационные процессы в полимерах и назовите их причины.

5. Какие факторы определяют скорость перестройки структуры полимеров при деформации?

6. Опишите влияние температуры на релаксационные процессы.

7. Дайте определение понятия «гибкость полимерных молекул». Какова ее природа?

8. Охарактеризуйте явление ползучести (крипа) полимеров.
9. Приведите особенности протекания процесса стеклования полимеров.
10. Что понимают под аморфизированным полимером? Постройте термомеханические кривые аморфизированных полимеров.
11. Охарактеризуйте понятие механического гистерезиса полимеров.
12. Назовите особенности теплового движения в полимерах.
13. Какие вам известны типы кристаллических структур в полимерах?
14. Охарактеризуйте влияние боковых групп в полимерах на их температуру стеклования.
15. Дайте характеристику поведению отверждающихся полимеров с помощью термомеханических кривых.
16. Укажите физический смысл температуры стеклования для пластических масс и эластомеров.
17. В чем заключаются особенности растворения полимеров? Каков механизм растворения полимеров?
18. Охарактеризуйте явления ограниченного и неограниченного набухания. Для каких полимеров характерны данные явления?
19. Какие факторы определяют растворимость полимеров?
20. Приведите факторы, определяющие набухание и растворение полимеров.



ЛИТЕРАТУРА

1. Кулезнев, В. В. Смеси и сплавы полимеров / В. В. Кулезнев. – СПб.: Науч. основы и технологии, 2013. – 216 с.
2. Кулезнев, В. Н. Химия и физика полимеров / В. Н. Кулезнев, В. А. Шершнева. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: КолосС, 2007. – 367 с.
3. Минченко, Т. В. Основы химии и физики полимеров: учеб. пособие / Т. В. Минченко. – Витебск: ВГТУ, 2005. – 252 с.
4. Никитин, В. М. Химия древесины и целлюлозы / В. М. Никитин, А. В. Оболенская, В. П. Щеголев. – М.: Лесная промышленность, 1978. – 368 с.
5. Оболенская, А. В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: учеб. пособие / А. В. Оболенская, З. П. Ельницкая, А. А. Леонович. – М.: Экология, 1991. – 320 с.
6. Органическая химия и высокомолекулярные соединения: программа, метод. указания и контрольные задания / сост. А. Я. Маркина. – Минск: БГТУ, 2006. – 33 с.
7. Пол, Д. Р. Полимерные смеси: в 2 т. / Д. Р. Пол, К. Б. Бакнелл; пер. с англ.; под ред. В. Н. Кулезнева. – СПб.: Науч. основы и технологии, 2009. – Т. 1: Систематика. – 618 с.; Т. 2: Функциональные свойства. – 606 с.
8. Практикум по химии и физике полимеров: учеб. пособие / Н. И. Аввакумов [и др.]; под ред. В. Ф. Куренкова. – М.: Химия, 1990. – 304 с.
9. Прокопчук, Н. Р. Химия и физика полимеров: учеб.-метод. пособие / Н. Р. Прокопчук, О. М. Касперович, Е. З. Хрол. – Минск: БГТУ, 2015. – 324 с.
10. Прокопчук, Н. Р. Химическая технология полимеров и композитов / Н. Р. Прокопчук, Э. Т. Крутько. – Минск: БГТУ, 2013. – 507 с.
11. Прокопчук, Н. Р. Химия и физика полимеров. Лабораторный практикум / Н. Р. Прокопчук, О. М. Касперович, О. А. Кротова, А. В. Лешкевич. – Минск: БГТУ, 2021. – 126 с.

12. Ревяко, М. М. Теоретические основы переработки полимеров / М. М. Ревяко, Н. Р. Прокопчук. – Минск: БГТУ, 2009. – 305 с.
13. Семчиков, Ю. Д. Высокомолекулярные соединения: учеб. для вузов / Ю. Д. Семчиков. – 2-е изд. – М.: Изд. центр «Академия», 2005. – 368 с.
14. Тагер, А. А. Физикохимия полимеров: учеб. пособие / А. А. Тагер. – М.: Химия, 1978. – 544 с.
15. Тугов, И. И. Химия и физика полимеров / И. И. Тугов, Г. И. Кастрыкина. – М.: Химия, 1989. – 432 с.
16. Химия древесины и синтетических полимеров: лаб. практикум / сост.: А. И. Ламоткин, Ж. В. Бондаренко. – Минск: БГТУ, 2005. – 82 с.
17. Шевченко, А. А. Физикохимия и механика композиционных материалов / А. А. Шевченко. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2010. – 224 с.
18. Шишонок, М. В. Высокомолекулярные соединения / М. В. Шишонок. – Минск: Выш. шк., 2012. – 535 с.



ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ	4
Глава 1. СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ ПО РЕАКЦИЯМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ	9
1.1. Радикальная полимеризация.....	9
1.2. Ионная полимеризация	13
1.2.1. Катионная полимеризация.....	13
1.2.2. Анионная полимеризация.....	14
1.3. Способы проведения полимеризации.....	15
Лабораторная работа № 1. Блочная полимеризация метилметакрилата в присутствии инициатора	18
Лабораторная работа № 2. Полимеризация стирола в различных растворителях.....	20
Лабораторная работа № 3. Гранульная полимеризация метилметакрилата	24
Лабораторная работа № 4. Получение сополимера метилметакрилата со стиролом в присутствии персульфата аммония	26
Лабораторная работа № 5. Изучение кинетики блочной полимеризации стирола.....	28
Контрольные вопросы и задания	34
Глава 2. СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ ПО РЕАКЦИЯМ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ.....	38
2.1. Элементарные стадии процесса поликонденсации.....	40
2.2. Способы проведения поликонденсации	41
2.3. Фенолоальдегидные смолы.....	44

2.4. Аминоальдегидные смолы.....	49
Лабораторная работа № 6. Получение сложного полиэфира поликонденсацией адипиновой кислоты и этиленгликоля.....	55
Лабораторная работа № 7. Поликонденсация фенола с формальдегидом в кислой среде (получение новолака).....	58
Лабораторная работа № 8. Получение слоистых пластиков.....	60
Лабораторная работа № 9. Поликонденсация карбамида с формальдегидом.....	63
Контрольные вопросы и задания.....	65
Глава 3. ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ.....	67
3.1. Полимераналогичные превращения.....	67
3.2. Процессы сшивания.....	69
3.3. Процессы деструкции полимеров.....	70
Лабораторная работа № 10. Получение ацетата целлюлозы.....	71
Лабораторная работа № 11. Определение реакционной способности олигомеров фенолформальдегидного типа.....	74
Лабораторная работа № 12. Деполимеризация полиметилметакрилата.....	75
Контрольные вопросы и задания.....	76
Глава 4. ХИМИЯ ДРЕВЕСИНЫ.....	78
4.1. Экстрактивные вещества.....	80
4.2. Общие указания на проведение химического анализа древесины и ее компонентов.....	82
4.2.1. Определение влажности древесины и ее компонентов.....	85
4.2.2. Определение зольности древесины и ее компонентов.....	86
4.3. Анализ целлюлозы. Определение устойчивости целлюлозы к действию щелочей.....	87
Лабораторная работа № 13. Определение экстрактивных веществ древесины.....	88

Лабораторная работа № 14. Определение влажности древесины (целлюлозы) высушиванием	91
Лабораторная работа № 15. Определение зольности методом сжигания.....	92
Лабораторная работа № 16. Определение содержания α -целлюлозы.....	94
Лабораторная работа № 17. Определение целлюлозы азотно-спиртовым способом.....	95
Контрольные вопросы и задания	98
Глава 5. СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ	99
5.1. Деформационные свойства полимеров	99
5.2. Растворы полимеров.....	106
Лабораторная работа № 18. Определение деформационных свойств полимеров при растяжении	108
Лабораторная работа № 19. Определение физической релаксации напряжения	110
Лабораторная работа № 20. Вискозиметрическое определение молекулярной массы полимера	112
Лабораторная работа № 21. Определение температуры каплепадения полимеров.....	116
Лабораторная работа № 22. Изучение кинетики набухания сшитых полимеров.....	118
Контрольные вопросы и задания	119
ЛИТЕРАТУРА	121

Учебное издание

Усс Елена Петровна
Шашок Жанна Станиславовна
Лешкевич Анастасия Владимировна

**ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
И ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ**

Учебно-методическое пособие

Редактор *Е. С. Ватеичкина*
Компьютерная верстка *Е. С. Ватеичкина*
Дизайн обложки *П. В. Ковальцова*
Корректор *Е. С. Ватеичкина*

Подписано в печать 21.01.2026. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать ризографическая.
Усл. печ. л. 7,3. Уч.-изд. л. 7,6.
Тираж 82 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.