

Министерство образования и науки Российской Федерации
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Казанский государственный технологический университет»

И.М. Давлетбаева, Е.И. Григорьев

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО КАУЧУКА

Учебное пособие

Казань
КГТУ
2010

Давлетбаева, И.М.

Химия и технология синтетического каучука: учебное пособие / И.М. Давлетбаева, Е.И. Григорьев; Министерство образования и науки, Казан. гос. технол. ун-т. – Казань: КГТУ, 2010. - 116 с. ISBN 978-5-7882-0431-5

Основными задачами учебного пособия является закрепление у студентов теоретических знаний по курсу «Химическая технология синтетического каучука», приобретение навыков экспериментальной работы по изучаемой дисциплине и формирование общекультурных и профессиональных компетенций

Предназначены для студентов, обучающихся по специальности 24050165 «Химическая технология высокомолекулярных соединений» (специализация 24050165-03 «Технология синтетического каучука») и магистров по направлению 24010068.13 «Химическая технология и биотехнология».

Подготовлено на кафедре технологии синтетического каучука Казанского государственного технологического университета.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Казанского государственного технологического университета

Рецензенты: зав. кафедрой органической химии К(П)ФУ,
чл.-корр. РАН, д-р хим. наук, проф. И.С. Антипин
зав. кафедрой МС и СТ КГТУ им. А.Н. Туполева,
д-р техн. наук, проф. Э.Р. Галимов

ISBN 978-5-7882-0431-5

© Давлетбаева И.М., Григорьев Е.И.,
2010.

© Казанский государственный
технологический университет, 2010.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1 Техника безопасности в лаборатории высокомолекулярных соединений.....	6
1.1 Огнеопасные вещества.....	7
1.2 Пероксидные соединения.....	7
1.3 Стекланные сосуды (установки), работающие под давлением и при разряжении.....	7
1.4 Едкие и ядовитые вещества.....	9
1.5 Опасность электрического тока.....	9
2 Получение синтетического каучука путем свободнорадикальной полимеризации.....	9
2.1 Инициирование полимеризации.....	10
2.2 Реакции роста полимерной.....	13
2.3 Обрыв и перенос цепи.....	13
2.4. Компоненты эмульсионной полимеризации	15
2.5 Скорость полимеризации.....	18
Лабораторная работа 1. Синтез изопренстирольного каучука методом эмульсионной полимеризации	18
3 Получение синтетических каучуков путем ионной полимеризации.....	28
3.1 Катионная полимеризация.....	28
Лабораторная работа 2. Катионная полимеризация октаметилциклотетрасилоксана.....	32
3.2 Анионная полимеризация.....	36
Лабораторная работа 3. Полимеризация октаметилциклотетрасилоксана, иницируемая анионными инициаторами.....	40
3.3 Ионно-координационная полимеризация.....	41
Лабораторная работа 4. Получение синтетического изопренового каучука в присутствии комплексного катализатора Циглера-Натта.....	46
4 Получение синтетических каучуков путем поликонденсации.....	56
Лабораторная работа 5. Линейная поликонденсация этиленгликоля и дикарбоновой кислоты, катализируемая <i>n</i> -	

толуолсульфокислотой в расплаве.....	58
Лабораторная работа 6. Получение полиуретанового каучука методом литья.....	64
5 Получение синтетических каучуков путем полимераналогичных превращений.....	70
Лабораторная работа 7. Получение галоидированных бутилкаучуков.....	72
6 Получение жидких каучуков.....	78
6.1 Получение жидких каучуков методом радикальной полимеризации.....	81
6.2 Получение жидких каучуков методом ионной полимеризации.....	81
6.3 Получение жидких каучуков методом деструкции высокомолекулярных каучуков.....	83
6.4 Получение жидких каучуков путем поликонденсации....	85
6.5 Химическая модификация жидких каучуков.....	85
6.6 Молекулярные параметры жидких каучуков с концевыми функциональными группами.....	86
6.7 Реологические свойства жидких каучуков.....	88
6.8 Особенности технологии жидких каучуков	88
Лабораторная работа 8. Получение жидкого изобутиленового каучука.....	89
Лабораторная работа 9. Синтез олигоизопрендиола - жидкого каучука с концевыми гидроксильными группами.....	95
Лабораторная работа 10. Получение жидкого тиокола и герметиков на его основе.....	100
ВОПРОСЫ К КОЛЛОКВИУМАМ.....	111
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	114

ВВЕДЕНИЕ

Учебное пособие содержит теоретическую часть и описание работ по синтезу, химической модификации и анализу синтетических каучуков.

Основными задачами пособия является закрепление у студентов теоретических знаний по курсу «Химическая технология синтетического каучука», приобретение навыков экспериментальной работы по изучаемой дисциплине и формирование общекультурных и профессиональных компетенций:

- культуры мышления, способностью к обобщению, анализу, восприятию информации, постановке цели и выбору путей ее достижения;

- умения логически верно, аргументировано и ясно строить устную и письменную речь, способности в письменной и устной речи правильно (логически) оформить результаты мышления;

- способность и готовность к кооперации с коллегами, работе в коллективе;

- умение изучать научно-техническую информацию;

- осознания социальной значимости своей будущей профессии;

- способность проведения технических и технологических расчетов;

- готовность к исследованию причин брака в производстве и разработке предложений по его предупреждению и устранению;

- готовность к разработке норм выработки, технологических нормативов на расход материалов, заготовок, топлива и электроэнергии, выбор оборудования и технологической оснастки

- способность и готовность осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции;

- способность обосновывать принятие конкретного технического решения при разработке технологических процессов, вы-

бирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения;

- понимание правил техники безопасности, производственной санитарии, пожарной безопасности;

- умение анализировать технологический процесс как объект управления.

В начале каждой работы сформулирована её цель, приведен перечень реактивов, оборудования и посуды, необходимых для выполнения работы, порядок и методики выполнения работы и анализа образующихся полимеров, а также примеры обработки данных, полученных в ходе эксперимента.

В результате изучения теоретической части и выполнения работ, включенных в пособие, студенты должны на практике получить представление об основных процессах получения и модификации синтетических каучуков, методах оценки их физико-химических характеристик, возможностях управления процессом и свойствами получаемых полимеров путем изменения технологических параметров.

1 Техника безопасности в лаборатории высокомолекулярных соединений

Большинство мономеров, применяемых для получения каучуков, чрезвычайно опасны в пожарном отношении, так как это органические вещества и легколетучие жидкости. Выполнение многих работ требует применения таких растворителей, как бензол, толуол, этиловый спирт и т. д. Все эти вещества с воздухом могут образовывать смеси, взрывающиеся при соприкосновении с источниками воспламенения (искра, пламя, нагретая поверхность).

Особенно опасны в обращении вещества, которые используются в качестве инициаторов полимеризации (пероксид бензоила, гидропероксид изопропилбензола и др.). При неосторожном обращении они могут разлагаться со взрывом.

Многие из применяемых при выполнении работ веществ являются токсичными.

Неаккуратность, невнимательность, недостаточное знакомство со свойствами веществ и правилами безопасной работы с ними могут привести к несчастным случаям.

1.1 Огнеопасные вещества

Приступая к работе с веществами, представляющими опасность в пожарном отношении, нужно всегда учитывать возможность вспышки или пожара. Необходимо изучить свойства применяемых веществ и знать местонахождения в лаборатории средств пожаротушения и уметь пользоваться ими.

Для нагревания огнеопасных жидкостей разрешается пользоваться только приборами с закрытым обогревом. Для равномерного кипения перед нагревом в жидкость следует поместить «кипелки» (кусочки пемзы, неглазурированного фарфора или капилляры диаметром 0,2 – 0,4 мм, запаянные с одного конца). Нагревание жидкостей выше их температуры кипения допустимо лишь в сосудах специально предназначенных для этих целей (ампулах, автоклавах).

При перегонке легколетучих жидкостей ($T_{\text{кип.}} < 50^{\circ}\text{C}$) приемную колбу следует помещать в баню с ледяной водой, а горло колбы закрывать ватой. Нагревание перегонной колбы необходимо производить на водяной бане.

1.2 Пероксидные соединения

Пероксидные соединения являются неустойчивыми веществами, и многие из них способны разлагаться со взрывом. Взрыв пероксидных соединений может быть вызван сотрясением, нагреванием, трением, соприкосновением с катализаторами их разложения или попаданием на них прямого солнечного света. При работе с пероксидами и гидропероксидами обязательно

применять средства защиты (щиток для лица, толстые резиновые перчатки, защитный экран).

Наибольшую опасность представляют пероксидные соединения, которые образуются самопроизвольно, поскольку присутствие их может оказаться неожиданным и привести к взрыву. Такие пероксидные соединения взрываются обычно в конце перегонки жидкости, в которой они образовались. Поэтому перед перегонкой жидкость проверяют на содержание пероксидов, взбалтывая ее в пробирке со свежеприготовленным раствором сернокислого железа и добавив затем несколько миллилитров раствора роданистого аммония.

Если обнаружены пероксидные соединения, то перед перегонкой их следует разрушить нагреванием вещества с раствором щелочи. Разрушить пероксид можно сернокислым натрием. На 1 л растворителя берут 20 – 25 мл насыщенного раствор сернокислого натрия, разбавленного 50 мл воды. После встряхивания в делительной воронке смеси дают отстояться и проверяют полноту удаления пероксида. Освобожденное от пероксида вещество высушивают и перегоняют, оставляя в перегонной колбе около четверти объема жидкости, взятой для перегонки.

1.3 Стекланные сосуды (установки), работающие под давлением и при разрежении

Все стекланные установки работающие под давлением необходимо ограждать защитным экраном из органического стекла или металлической сеткой.

При работе с применением вакуума существует опасность раздавливания прибора. Для работы используются толстостенные приборы сферической формы. Установка работающая под вакуумом ограждается защитным экраном, а крупные сосуды (приемные колбы, колбы Бунзена, эксикаторы и пр.) необходимо обернуть плотной тканью для предотвращения разлетания осколков в случае раздавливания.

1.4 Едкие и ядовитые вещества

Работать с едкими веществами (кислотами, щелочами) необходимо в защитных очках и резиновых перчатках. Для набора в пипетку едких и ядовитых веществ использовать резиновую грушу или водоструйный насос.

Токсичные вещества (метиловый спирт, бензол, толуол, стирол и другие ароматические вещества) переливают только в вытяжном шкафу.

Особенно опасны пары ртути. Поэтому с ртутными приборами следует обращаться особенно осторожно, не допуская их поломки. Пролитую ртуть необходимо сразу же убрать. Крупные капли собирают специальными амальгированными совками, а мелкие – с помощью амальгированной медной или латунной пластинки.

Место разлива ртути обрабатывают 3 %-ым раствором KMnO_4 , Na_2S_4 или 20 %-ым раствором FeCl_3 .

1.5 Опасность электрического тока

Электрический ток представляет опасность как в пожарном отношении, так и для здоровья и жизни человека.

Неисправный или перегревшийся электронагревательный прибор, плохой контакт или короткое замыкание может привести к пожару. Поэтому следует пользоваться только исправными электроприборами и соединительными проводами.

Все крупные электроприборы (сушильные шкафы, муфельные печи, термостаты и т. д.) должны иметь защитное заземление и зануление.

2 Получение синтетических каучуков путем свободнорадикальной полимеризации

Полимеризация в эмульсии является одним из распространенных промышленных способов получения синтетических кау-

чуков. В результате этого процесса получается синтетический латекс, который непосредственно применяется в резиновой и других отраслях промышленности или перерабатывается в каучук путем коагуляции и выделения твердого полимера.

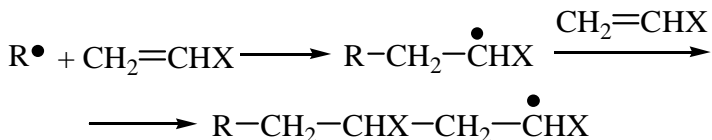
Эмульсионная полимеризация характеризуется сравнительной легкостью управления процессом, хорошими условиями теплообмена, возможностью получения широкого ассортимента каучуков, возможностью модификации свойств получаемых каучуков наполнением латекса маслом, техническим углеродом, смолами и т.д.

Путем эмульсионной полимеризации получают бутадиенстирольные и бутадиен- α -метилстирольные каучуки (БСК или СКС и СКМС), бутадиеннитрильные (СКН или БНК), хлоропреновые каучуки и др.

Процессы эмульсионной полимеризации всегда протекают по радикальному механизму при высокой ($48\div 50\text{ }^{\circ}\text{C}$) или низкой температуре ($5\text{ }^{\circ}\text{C}$) – «горячая» или «холодная» полимеризация соответственно.

2.1 Инициирование полимеризации

Полимеризация иницируется свободными радикалами и рост макромолекулы начинается с присоединения к двойной связи иницирующего радикала $\text{R}\bullet$ с образованием нового радикала.



В каждом акте присоединения происходит регенерация радикала, а сам инициатор участвует только в первом акте присоединения.

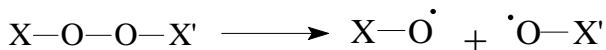
Свободные радикалы получают:

- с использованием веществ, способных распадаться с образованием свободных радикалов (вещественное инициирование);
- фотохимическим и радиационным инициированием.

Для получения крупнотоннажных полимеров используют химическое инициирование, при котором в систему вводят специальные вещества (инициаторы), распадающиеся на свободные радикалы легче, чем мономер.

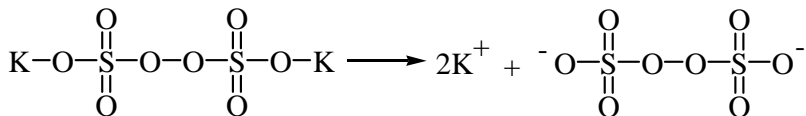
Инициаторы можно подразделить на водорастворимые и маслорастворимые.

Наиболее распространённую группу инициаторов составляют пероксиды. Распад пероксидов происходит однотипно, по следующей схеме:

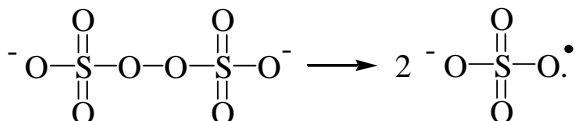


К водорастворимым инициаторам относится пероксид водорода (HO—OH). Однако из-за своей нестабильности при хранении для практических целей его применяют редко. Наибольшее распространение среди водорастворимых инициаторов получили неорганические пероксиды – персульфаты или пербораты, из которых наиболее доступен и распространен персульфат калия (K₂S₂O₈).

При растворении персульфата калия в водной фазе происходит его диссоциация с образованием катиона и аниона:



В дальнейшем анион распадается по схеме, как любой другой пероксид:



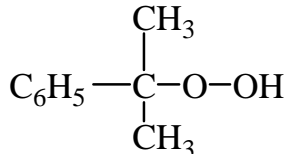
В качестве маслорастворимых инициаторов можно использовать органические пероксиды или гидропероксиды, азо- и diaзосоединения имеющие ковалентные связи, легко распадающиеся

ся при нагревании. Однако высокая температуры распада ($70\div 140\text{ }^{\circ}\text{C}$) не позволяет применять их в качестве индивидуальных инициаторов для промышленных процессов эмульсионной полимеризации.

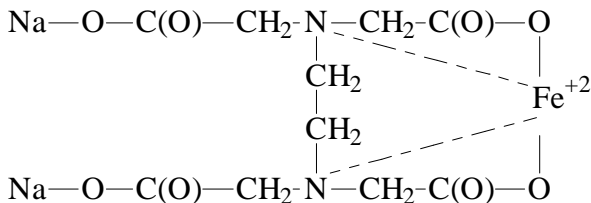
Для понижения температуры распада гидропероксидов до $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$ при эмульсионной полимеризации в промышленности используют окислительно-восстановительные системы. Наибольшее распространение нашла железо-трилон-ронгалитовая окислительно-восстановительная система. В качестве окислителя используют гидропероксид, а в качестве восстановителя – ионы металлов переменной валентности в низшей степени окисления из которых практически пригодным оказалось только железо (Fe^{+2}), вводимое в водную фазу в виде сульфата FeSO_4 .



Из гидропероксидов часто используют: гидропероксид изопропилбензола (ГПИПБ):



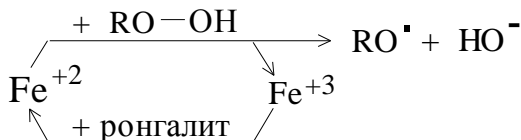
Для поддержания постоянной концентрации ионов Fe^{+2} в течение длительного времени в системе, применяют комплексообразователь Трилон Б (динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты), в котором Fe^{+2} дополнительно связан координационными связями с атомами азота.



Для уменьшения количества ионов железа в каучуке, попадающего в него при выделении из латекса, применяют дополнительный восстановитель – продукт взаимодействия формальдегида с сульфитом натрия (ронгалит):

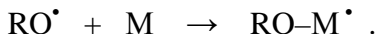


Принцип действия ронгалита приведен на схеме:

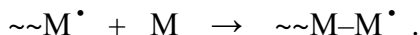


2.2 Реакции роста полимерной цепи

Радикал, образовавшийся на стадии инициирования (например, RO^\bullet), только один раз участвует в реакции с мономером, давая начало реакции роста цепи, и на этом его роль завершается:

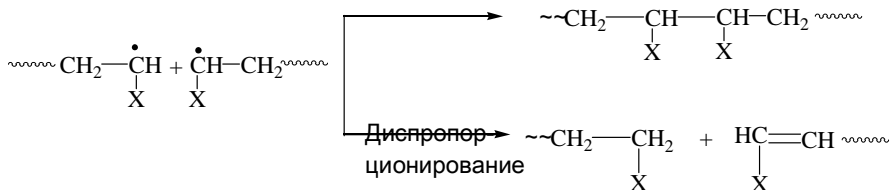


Далее рост полимерной цепи протекает только как присоединение мономера к активному макрорадикалу:



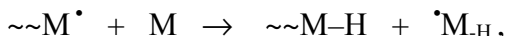
2.3 Обрыв и перенос цепи

Основными реакциями обрыва цепи являются рекомбинация и диспропорционирование, протекающие при взаимодействии двух растущих макрорадикалов:



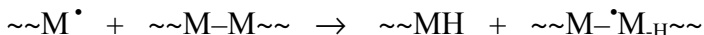
Перенос активного центра, в принципе, может происходить на любую молекулу, присутствующую в реакционной массе.

Передача цепи на мономер происходит по схеме:



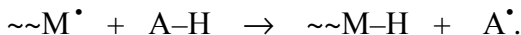
где M_{H} – молекула мономера, от которой гомолитически отщепился атом водорода.

При передаче цепи на макромолекулу полимера атом водорода может отщепиться от любого звена полимерной цепи:

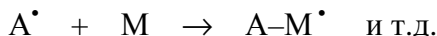


Образовавшийся в составе одного из звеньев свободный радикал дает начало росту новой цепи, что приводит к разветвлению макромолекулы.

Кроме того, передача цепи может происходить на молекулу любого другого вещества (растворителя, специальной добавки и т.п.). В общем виде реакцию можно записать так:



Если радикал A^{\bullet} достаточно активен и способен присоединять молекулу мономера, образуется новая полимерная цепь:



Вещества такого действия называют регуляторами молекулярной массы. Одним из наиболее эффективных промышленных регуляторов молекулярной массы является трет-додецилмеркаптан ($C_{12}H_{25}SH$).

Если же радикал A^\bullet недостаточно активен и не способен присоединять молекулу мономера, он будет вступать только в реакции рекомбинации с растущими полимерными цепями, прекращая их рост:



Поэтому такие вещества являются ингибиторами радикальных реакций.

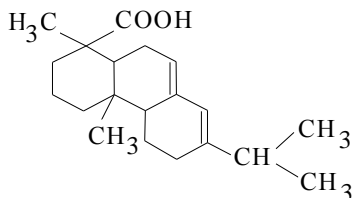
2.4 Компоненты эмульсионной полимеризации

При полимеризации в гетерогенной эмульсионной системе обязательно присутствуют: дисперсная фаза (мономер или смесь мономеров при проведении сополимеризации), дисперсионная среда (водная фаза), эмульгатор и инициатор полимеризации.

Мономеры. В производстве синтетических каучуков применяют: бутадиен, хлоропрен, стирол, α -метилстирол, акрилонитрил, 2-метил-5-винилпиридин, винилиденхлорид, метакриловая кислота и др.

Эмульгаторы. В производстве большинства эмульсионных каучуков и латексов используют анионактивные ПАВ: щелочные или аммонийные соли карбоновых кислот $RC(O)OMt$ (где $Mt = Na, K$), сульфоновых кислот (RSO_3Mt – сульфонаты) и сульфозэфиров ($ROSO_3Mt$ – алкилсульфаты).

Одним из основных промышленных эмульгаторов являются мыла на основе канифоли, содержащей около 90 % смоляных кислот, из которых основной является абиетиновая и ее производные.



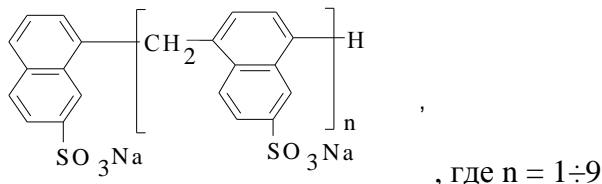
Абиетиновая кислота

Абиетиновая кислота обычно подвергается диспропорционированию.

В качестве эмульгаторов могут использоваться соли карбоновых кислот (например, лаурилаты, стеараты, олеаты); синтетические жирные кислоты (СЖК) фракций $C_{10} \div C_{13}$, $C_{10} \div C_{18}$ (парафинаты), $C_{12} \div C_{14}$; мыла таллового масла; калиевые соли алкилбензилбензойных кислот фракции $C_{14} \div C_{18}$ (АББК); фторированных алифатических кислот общей формулы $H(CF_2)_nCOOH$, где $n = 4 \div 10$.

Другим типом анионоактивных эмульгаторов в промышленности синтетического каучука являются алкиларилсульфонаты в качестве которого успешно используют эмульгатор некаль, представляющий собой смесь натриевых солей моно-, ди- и трибутилнафталинсульфонокислоты.

К группе алкиларилсульфонатов относится также лейканол (диспергатор НФ), являющийся натриевой солью продукта конденсации β -нафталинсульфонокислоты с формальдегидом и отвечающий формуле:



Электролиты и буферные добавки. Электролиты используют для понижения поверхностного натяжения и снижения вязкости латекса. В качестве электролитов чаще всего применяют хлорид калия или сульфат натрия. Буферное вещество используют для создания постоянного значения pH в ходе всего синтеза

каучука. В качестве буферных добавок чаще всего применяют карбонат натрия (кальцинированная сода), поддерживающий pH в пределах $10,2 \pm 1,0$ и тринатрийфосфат – в пределах $12,4 \pm 1,0$. Их содержание 2-4 % от массы полимера.

Инициаторы. В промышленности СК в качестве водорастворимого инициатора используют персульфат калия, а в качестве маслорастворимых – гидропероксиды в сочетании с окислительно-восстановительными системами.

Регуляторы молекулярной массы полимеров. В промышленности СК в качестве регуляторов молекулярной массы обычно используют меркаптаны, в частности додецилмеркаптан ($C_{12}H_{25}SH$), чаще всего третичный; органические дисульфиды, тиоэфиры (например, диизопропилксантогендисульфид (ди-проксид) и *бис*-этилксантогендисульфид). Количество регулятора в эмульсии составляет 2-5 % от массы полимера.

Стопперы (прерыватели). Эмульсионная полимеризация идет с довольно большой скоростью до 60 % конверсии мономеров. При конверсии более 60 % значительную роль начинают играть побочные процессы - сшивание и изомеризация. При использовании активных пероксидов конверсия мономеров может достигать 70 %.

Время, необходимое для достижения 60-62 % конверсии, зависит от массового соотношения водной и углеводородной фаз. Для стандартной системы бутадиен- α -метилстирол при соотношениях 200:100 и 133:100 время реакции составляет 16 час и 20 час, соответственно.

В качестве стоппера в промышленности используют гидрохинон и диметилдитиокарбамат натрия.

Стабилизаторы (используются и другие термины - антиоксиданты, противостарители, противooksидатели). Стабилизатор - вещество, защищающее полимер в латексе и товарном каучуке от окисления и тем самым обеспечивающее сохранение свойств латекса и товарного каучука при хранении и переработке. В качестве стабилизаторов применяют вторичные ароматические амины (нафтам-2 и дифенил-*пара*-фенилендиамин

(ДФФД)), ВТС-60 и ВТС-61, являющиеся производными ДФФД; вторичные амины ВТС-120, ВТС-150, ВТС-200; ВС-1, представляющий собой продукт конденсации алкилфенолов с уротропином. В качестве стабилизаторов используются также соединения фенольного типа, например, ВС-30 (диоктилбутилфенол), различные марки агидолов; резорцинформальдегидные, алкилрезорцинформальдегидные, аминифенольные олигомеры (смолы).

2.5 Скорость полимеризации

Для систем с водорастворимым инициатором скорость полимеризации (W) пропорциональна концентрации эмульгатора в степени 0,5:

$$W = k_2 \cdot [M] \cdot [I]^{0,5} \cdot [Э]^{0,5},$$

где k_2 – эффективная константа скорости реакции полимеризации, $[M]$, $[I]$ и $[Э]$ концентрации мономера, инициатора и эмульгатора соответственно.

Для систем с нерастворимыми в воде инициаторами скорость полимеризации пропорциональна концентрации эмульгатора в первой степени:

$$W = k_2 \cdot [M] \cdot [I]^{0,5} \cdot [Э].$$

Таким образом, эмульгатор не только стабилизирует капли мономера и полимерно-мономерные частицы, но и играет большую роль в кинетике процесса полимеризации.

Лабораторная работа 1

Синтез изопрен-стирольного каучука методом эмульсионной полимеризации

Цель работы: ознакомление с технологией сополимеризации изопрена со стиролом в эмульсии с использованием окислительно-восстановительной системы инициирования – пероксид-железо-трилон-ронгалит.

Реактивы:

- 1) изопрен $d=0,6849$, $T_{\text{кип}}=34$ °C;
- 2) стирол $d=0,906$, $T_{\text{кип}}=145$ °C;

- 3) вода;
- 4) парафинат калия;
- 5) лейканол;
- 6) хлорид калия KCl;
- 7) сульфат железа $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$;
- 8) ронгалит $\text{HOCH}_2\text{OSONa}$;
- 9) трилон-Б - дигидрат динатриевой соли этилендиамин-тетрауксусной кислоты
 $(\text{NaOC}(\text{O})\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{ONa})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- 10) гидропероксид изопропилбензола (ГПИПБ)
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OOH}$, $t_{\text{кип.}} = 50^\circ\text{C}/0,01 \text{ мм рт.ст.}$ $d = 1,06$;
- 11) «вистекс-растворитель», представляющий собой смесь толуола, изопропилового спирта и воды в соотношении 80:20:0,5 (по объему).

Посуда и оборудование:

- 1) ампулы стеклянные на 50 мл;
- 2) вискозиметр Уббелоде;
- 3) фильтр Шотта №2;
- 4) установка для перегонки изопрена и стирола.

Подготовка мономеров

Перед полимеризацией изопрен очищают от примесей и ингибитора перегонкой. Прибор для перегонки изопрена состоит из круглодонной колбы емкостью 250 мл, елочного дефлегматора, прямого холодильника с аллонжем и приемника. Колбу с изопреном, заполненную на 2/3 объема, присоединяют к прибору. В колбу помещают 3-5 кусочков пористого фарфора. Нагревают колбу на водяной бане с помощью горячей воды, температура в бане не должна быть выше 45°C . Не допускается нагревание на электроплитках, в том числе и закрытых! Первая порция перегнанного изопрена сливается в слив органических отходов, для полимеризации отбирается фракция, кипящая при $34,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Перегранный изопрен хранится при охлаждении до использования, продолжительность хранения не более 6 часов. Перегонку

ведут в вытяжном шкафу, в котором не допускается наличие включенных электроприборов и открытого огня.

Стирол перед перегонкой очищают от ингибитора полимеризации. Для этого его трехкратно промывают в делительной воронке 5%-ным раствором едкого натра, а затем водой до нейтральной реакции (по фенолфталеину). Отмытый стирол перегоняют при пониженном давлении.

Подготовка компонентов водной фазы

В состав водной фазы при эмульсионной полимеризации входят:

- поверхностно-активные вещества (парафинат калия, лейканол),
- буферные соли (хлорид калия),
- компоненты окислительно-восстановительной системы инициирования (сульфат железа, ронгалит, трилон Б).

Все эти реагенты удобнее дозировать в виде водных растворов, поэтому непосредственно перед полимеризацией в отдельных химических стаканчиках готовят растворы компонентов водной фазы эмульсионной полимеризации заданных концентраций в соответствии с таблицей 1.1.

Таблица 1.1

Рецептура водной фазы эмульсионной полимеризации

Наименование реагентов	Концентрация водных растворов реагентов (С), % мас.	Объем водных растворов реагентов, необходимых для проведения опытов, мл
Парафинат калия*	22,5	8
Лейканол	3,0	4
Хлорид калия	2,0	4

Продолжение таблицы 1.1

Сульфат железа	0,1	4
Ронгалит	1,0	4
Трилон Б	0,2	4

*Водный раствор парафината готовится заранее учебным персоналом и его концентрация варьируется в пределах 15-25 %. Перед проведением работы его конкретную концентрацию необходимо уточнить.

Расчет необходимых количеств реагентов

Сополимеризацию проводят при трех различных массовых соотношениях изопрен: стирол (90:10, 70:30, 50:50), при этом соотношение мономеров:водная фаза и дозировки всех компонентов системы эмульсионной сополимеризации остаются постоянными.

При проведении сополимеризации в каждую ампулу загружается по 10 г мономеров. Водная фаза готовится одновременно для всех опытов с учетом некоторого избытка в расчете на 40 г мономеров. Рецепт сополимеризации и необходимые количества реагентов (в г) приведены в таблице 1.2.

Расчет необходимых объёмов (мл) растворов компонентов водной фазы, приведенных в таблице 1.3, проводят по формуле (1.1):

$$V = \frac{100 \cdot A}{C}, \quad (1.1)$$

где А - необходимое количество реагента, г; С - концентрация растворов реагентов в % мас., приготовленных согласно таблице 1.1.

Поскольку некоторое количество воды вносится с растворами компонентов водной фазы, объем дистиллированной воды, необходимой для введения в одну ампулу, оказывается меньше.

Так как растворы хлорида калия, сульфата железа, ронгалита и трилона Б имеют низкие концентрации, без большой ошибки объем вносимой с ними воды можно приравнять к объемам самих растворов.

С раствором парафината калия вводится воды:

2,0-0,45=1,55 мл.

С раствором лейканола вводится воды:

$1,0 - 0,03 = 0,97$ мл.

Итого вводится воды с растворами реагентов:

$1,55 + 0,97 + 4 \cdot 1,0 = 6,52$ мл.

В итоге при приготовлении водной фазы необходимо ввести
 $15 - 6,52 = 8,48$ мл воды.

Таблица 1.2

Состав системы сополимеризации и необходимые количества реагентов

Наименование реагентов	Количество реагентов, необходимое для сополимеризации, масс.ч.	Количество реагентов, необходимое для сополимеризации в расчете на 10 г мономера, г	Объем компонентов водной фазы на 10 г мономера, мл
Изопрен+стирол	100	10	-
Вода	150	15	8,5
Парафинат калия	4,5	0,45	2,0
Лейканол	0,3	0,03	1,0
Хлорид калия	0,2	0,02	1,0
Сульфат железа	0,01	0,001	1,0
Ронгалит	0,1	0,01	1,0
Трилон Б	0,02	0,002	1,0
ГПИПБ	0,3	0,03	-

Методика проведения полимеризации

Компоненты водной фазы готовятся с избытком из расчета на 4 ампулы. Водная фаза готовится в стакане емкостью 100 - 250 мл, в который с помощью цилиндра и пипетки вводят рассчитанные объемы воды и приготовленных растворов компонентов, в соответствии с таблицей 1.3.

Расчет объемов компонентов водной фазы

Компонент водной фазы	Количество, мл
Вода	$8,5 \cdot 4 = 34,0$
Раствор парафината калия	$2 \cdot 4 = 8,0$
Раствор лейканола	$1 \cdot 4 = 4,0$
Раствор хлорида калия	$1 \cdot 4 = 4,0$
Раствор сульфата железа	$1 \cdot 4 = 4,0$
Раствор ронгалита	$1 \cdot 4 = 4,0$
Раствор трилона Б	$1 \cdot 4 = 4,0$
ИТОГО	62,0

Содержимое стакана тщательно перемешивают стеклянной палочкой. В три сухие и чистые стеклянные ампулы вливают по 15,5 мл водной фазы и необходимые количества изопрена, стирола и гидропероксида изопропилбензола согласно таблице 1.4. Ампулы закрывают резиновыми пробками, которые закрепляют на горле ампулы проволокой, и помещают в термостат. Полимеризацию проводят при комнатной температуре и непрерывном перемешивании в течение нескольких часов.

Таблица 1.4

Рецептура загрузки компонентов в ампулы

Наименование реагентов	Количество компонентов, г		
	1	2	3
Стирол	1,0	3,0	5,0
Изопрен	9,0	7,0	5,0
Водная фаза	15,5	15,5	15,5
ГПИПБ	0,03	0,03	0,03

По окончании полимеризации ампулу вскрывают (в вытяжном шкафу!). Для прекращения процесса полимеризации в полученный латекс добавляют немного гидрохинона и содержимое ампулы переносят в роторно-пленочный испаритель для отгонки незаполимеризовавшихся мономеров. Отгонку осуще-

ствляют при температуре бани не более 60 °С, изопрен, отгоняется при атмосферном давлении, после чего производят смену приемника конденсата и подключают аппарат к водоструйному насосу. При пониженном давлении отгоняют незаполимеризовавшийся стирол. Процесс отгонки стирола ведут до исчезновения крупных пузырей в колбе с латексом.

По окончании дегазации определяют общее количество полученного латекса (G , г) и его сухой остаток (C_1 , % мас.). Для нахождения сухого остатка на аналитических весах взвешивают чашечку из алюминиевой фольги (P_0) с точностью до 0,0001 г, помещают в нее небольшое количество латекса и вновь взвешивают (P_1). Затем в специальном нагревателе латекс упаривают и полученный полимер высушивают до постоянного веса (P_2). Сухой остаток вычисляют по формуле (1.2):

$$C_1 = \frac{P_2 - P_0}{P_1 - P_0} \cdot 100\% . \quad (1.2)$$

Выход полимера (в сумме со всеми нелетучими веществами в составе латекса) G_c вычисляют по формуле (1.3):

$$G_c = \frac{G \cdot C_1}{100} . \quad (1.3)$$

Количество образовавшегося полимера (G_n) находят вычитанием из величины G_c массы всех нелетучих продуктов, загруженных в ампулу:

$$G_n = G_c - (0,45 + 0,03 + 0,02 + 0,001 + 0,01 + 0,002 + 0,03) = G_c - 0,543.$$

Поскольку в каждую ампулу загружено по 10 г мономера, степень их превращения (K) определяется из уравнения (1.4):

$$K = \frac{G_n}{10} \cdot 100\% . \quad (1.4)$$

Определение молекулярной массы полимера

Молекулярную массу полимера определяют вискозиметрически с использованием так называемого «вистекс-растворителя», что позволяет исследовать полимер, не выделяя

его из латекса. В данном случае в качестве «вистекс-растворителя» применяют смесь толуола, изопропилового спирта и воды в соотношении 80 : 20 : 0,5 (по объему).

Для получения раствора полимера к 30 мл «вистекс-растворителя» добавляют 0,3 мл латекса и тщательно перемешивают до полного растворения. Полученный раствор фильтруют через фильтр Шотта №2 и для фильтрата определяют концентрацию (C_2 , %) так же, как сухой остаток латекса.

Расчет концентрации проводят по формуле (1.5):

$$C_2 = \frac{(A - 0,0024) \cdot 0,85}{B} \cdot 100\%. \quad (1.5)$$

где A - масса сухого остатка в чашечке, г; B - количество взятого фильтрата, г; 0,0024 и 0,85 - поправки на содержание солей в трилон-ронгалитовом рецепте.

С помощью вискозиметра Уббелоде для фильтрата определяют удельную вязкость ($\eta_{уд}$) при различной концентрации полимера в растворе (методику измерения см. в лабораторной работе 2).

$$\eta_{уд} = \frac{\tau_p - \tau_0}{\tau_0},$$

где τ_p - время истечения раствора, сек; τ_0 - время истечения растворителя, сек.

Молекулярную массу полимера (M) рассчитывают по формуле Марка-Куна-Хаувинка:

$$[\eta] = KM^\alpha.$$

Для сополимеров изопрена со стиролом в «вистекс-растворителе» $K=0,000535$, $\alpha=-0,658$ (определение средневязкостной молекулярной массы полимеров см. лабораторную работу №2).

Значение $[\eta]$ определяется как отрезок ординаты, отсекаемой прямой зависимости $\eta_{уд}/C$ от C .

На основе полученных данных строят зависимости степени превращения мономеров и молекулярной массы полимера от до-

ли стирола в смеси мономеров и делают выводы о его влиянии на процесс.

Техника безопасности

Стирол - легковоспламеняющаяся бесцветная жидкость. Оказывает раздражающее, наркотическое (в больших концентрациях) действие. Вызывает поражение печени. Работы проводить под тягой, избегать соприкосновения жидкого стирола с кожей.

Изопрен - бесцветная легковоспламеняющаяся жидкость. При хранении изопрен легко окисляется, образуя взрывоопасные пероксиды и полимеризуется. Поэтому его хранят в присутствии ингибиторов (например, гидрохинона). Перед использованием изопрен очищают от ингибиторов ректификацией. В высоких концентрациях действует как наркотик, угнетает кроветворение, в малых концентрациях раздражает слизистые оболочки.

ПДК=0,04 мг/л.

Гидропероксид изопропилбензола - маслянистая жидкость с характерным запахом, напоминающим запах озона. Бурно разлагается при нагревании выше 140 °С. В присутствии переходных металлов, под действием минеральных кислот, солей или окислов металлов разлагается даже при комнатной температуре. Хорошо растворим в обычных органических растворителях (спирте, эфире, бензоле, ацетоне и др.) и сравнительно плохо в воде. Относится ко второму классу опасности. Адсорбируется непосредственно кожей, оказывает общетоксическое, раздражающее действие.

ПДК=1 мг/м³.

Перед началом работы необходимо изучить все свойства используемого в работе гидропероксида. Проверить наличие аптечки, средств первой помощи, пожаротушения и принять меры индивидуальной защиты, одеть очки или маску, спецодежду, перчатки, закрыть установку экраном из органического стекла, проверить исправность противогаза, вентиляции.

На рабочем месте должно находиться лишь необходимое для работы оборудование (в том числе груша для дозирования гидропероксида пипеткой). Обязательным условием работы является соблюдение чистоты рабочего места, приборов и посуды, наличие охлаждающих смесей и растворов для нейтрализации.

Около экспериментатора не должны вестись работы, связанные с применением открытого огня. При монтаже установки следует исключить возможность искрообразования от электроприборов, попадания в нее посторонних веществ, использование стеклянных шлифов.

Во время работы необходимо следить за соблюдением режима работы, охлаждением, температурой.

При работе с гидропероксидами следует помнить, что они взрывоопасны. Поэтому работать следует с небольшими количествами этих веществ. При использовании их в относительно больших количествах по возможности брать в виде паст или взвесей в воде.

При резком повышении температуры перегонки следует немедленно охладить колбу заранее подготовленной охлаждающей смесью (лед+поваренная соль). При разрыве колбы и разливе пероксида или гидропероксида необходимо срочно убрать обогревающий прибор, засыпать место разлива песком, пропитанным раствором щелочи.

При отборе пероксидных соединений пипеткой, снабженной резиновой грушей, ни в коем случае не допускать пробуксовки воздуха через жидкость, не выдувать продукты из пипетки - это опасно, так как сотрясение может вызвать взрыв.

Оказание первой помощи

Немедленно удалить продукты, попавшие на кожу, тампоном, смоченным спиртом, затем пораженный участок тела обильно промыть водой с мылом. При попадании в глаза - немедленно провести обильное и длительное (10-15 мин) промывание проточной водой, затем срочно обратиться к врачу. Ни в

кчем случае не промывать глаза маслом или маслосодержащими жидкостями. Это усиливает поражающее действие.

При ингаляционном отравлении необходимо обеспечить пострадавшему покой, свежий воздух. При необходимости – кислород, сердечные средства, обязательно обратиться к врачу.

Работы проводить под тягой, не допускать контакта с кожей.

3 ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ КАУЧУКОВ ПУТЕМ ИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Ионная полимеризация протекает под действием катализаторов, имеющих ионную природу. В зависимости от условий проведения полимеризации растущие активные центры могут находиться в виде ковалентных соединений (поляризованных молекул), контактных ионных пар, ассоциированных ионных пар, сольватно-разделенных пар, свободных ионов. Наиболее активными в этом ряду являются свободные ионы. В зависимости от знака заряда на концевом атоме растущей цепи ионную полимеризацию подразделяют на катионную и анионную.

3.1 Катионная полимеризация

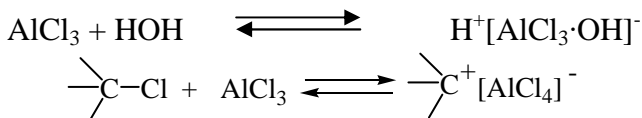
Катионной (электрофильной) полимеризацией называют процесс образования макромолекул, в котором активные растущие цепи несут положительный заряд, а инициатор катионной полимеризации является источником положительного заряда.

В промышленности синтетического каучука катионное инициирование используется в производстве бутилкаучука, полиизобутилена и силоксановых каучуков. Катализаторами катионной полимеризации являются вещества кислотного характера.

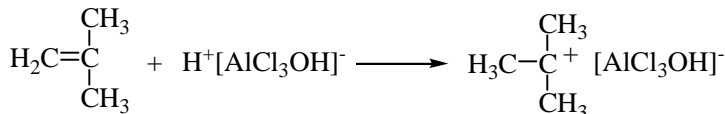
При получении бутилкаучука и полиизобутилена используются апротонные кислоты Льюиса (AlCl_3 , BF_3 , $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_{1,5}\text{Cl}_{1,5}$). При использовании апротонных кислот для образования активного центра необходимы сокатализаторы (про-

моторы). Это вещества протонодонорного характера - протонные кислоты и апротонные основания.

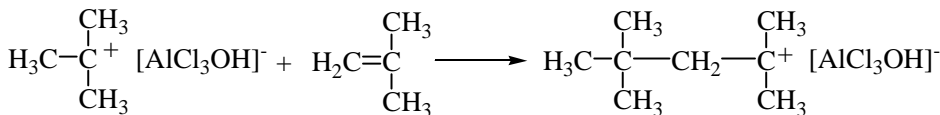
В результате взаимодействия кислот Льюиса с протонными кислотами и апротонными основаниями образуются комплексы:



Протоны или карбокатионы, входящие в состав комплексов, инициируют реакцию полиприсоединения:



Независимо от природы каталитического комплекса после взаимодействия с ненасыщенным мономером активным центром полимеризации становится ион карбония:



Из-за многочисленных реакций передачи цепи в катионной полимеризации изобутилена продолжительность жизни активных центров невелика. Общим свойством активных центров типа $\sim\text{M}_n\text{M}^+$ является тенденция к обрыву и передаче цепи:

Энергия активации реакции передачи цепи выше энергии активации реакции роста цепи. Поэтому понижение температуры до некоторой критической приводит к тому, что константа скорости реакции роста цепи начинает преобладать над константами скорости реакций передачи цепи (рис. 2.1):

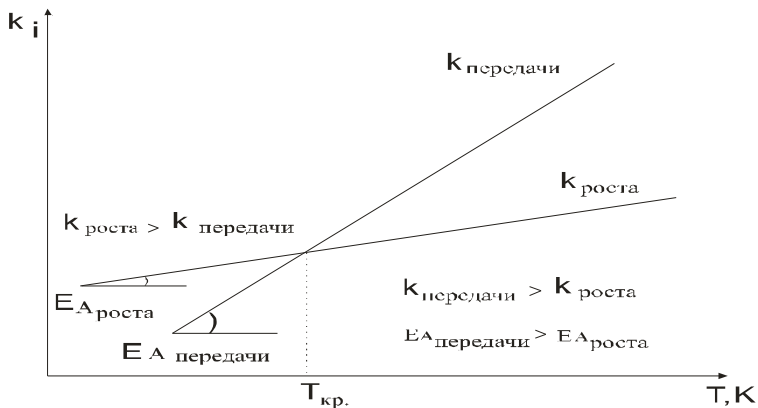


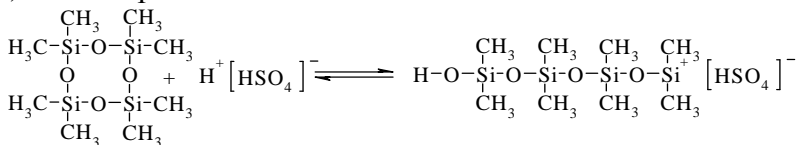
Рис. 2.1. Закономерности изменения констант скорости реакций роста и передачи цепи в зависимости от температуры реакции

При получении бутылкаучука и полиизобутилена эта температура довольно низкая. Для достижения необходимых значений молекулярных масс бутылкаучука и полиизобутилена полимеризацию проводят при $-95\text{ }^{\circ}\text{C}$. В современных технологических процессах за счет увеличения активности катализатора удается повысить температуру синтеза до $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$.

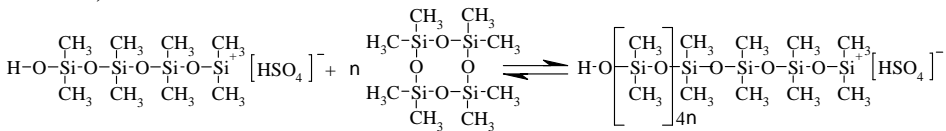
При получении силиконовых каучуков путем катионного инициирования используют сильные протонные кислоты. Основным промышленным мономером является октаметилциклотетrasilоксан (D_4).

Механизм полимеризации органоциклосилоксанов в присутствии серной кислоты можно представить следующей схемой.

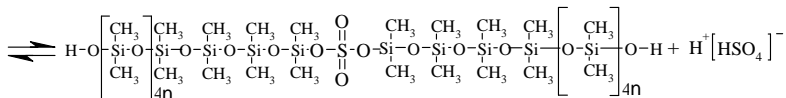
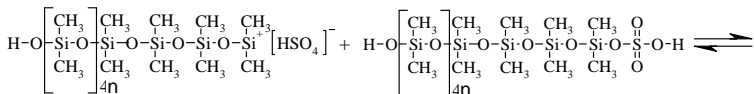
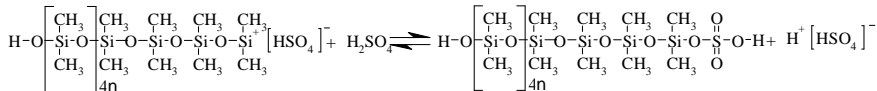
1) Инициирование



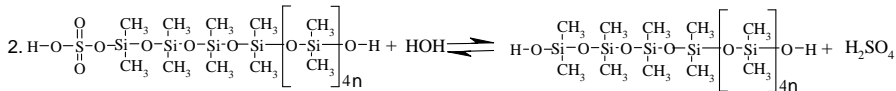
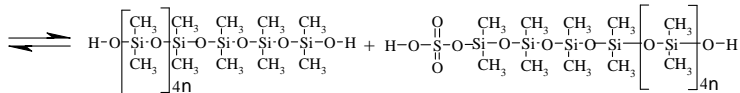
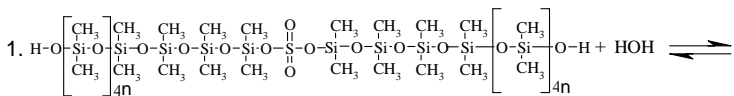
2) Рост цепи



3) Реакция передачи цепи. Основная реакция передачи цепи при катионном иницировании обусловлена образованием сульфатных мостиков:



Образующиеся сульфэфирные группировки и концевые сульфатные группы при взаимодействии полимера с водой превращаются в гидроксильные группы:



Лабораторная работа 2

Катионная полимеризация октаметилциклотетрасилоксана

Цель работы: Исследование влияния природы и концентрации катализатора на молекулярную массу силоксановых каучуков.

Реактивы:

- 1) октаметилциклотетрасилоксан (D_4) $MM=296$, $T_{кип.}=175\text{ }^{\circ}C$, при 15-20 мм.рт.ст $T_{кип.}=74\text{ }^{\circ}C$, $d=0,9575^{20}$;
- 2) дистиллированная вода;
- 3) 50% водный раствор KOH;
- 4) концентрированная серная кислота (H_2SO_4) $MM=98,07$ $T_{кип.}=279,6\text{ }^{\circ}C$, $T_{пл.}=10,3^{\circ}C$, $\rho=1,8305^{20}\text{ г/см}^3$;
- 5) диоксид кремния (аэросил) $MM=60,08$, $\rho=2,651^0\text{ г/см}^3$;
- 6) ортофосфорная кислота (H_3PO_4) $MM=98,0$ $T_{кип.}=158\text{ }^{\circ}C$, $T_{пл.}=42,35\text{ }^{\circ}C$, $\rho=1,685\text{ (жидк.) г/см}^3$;
- 7) толуол ($C_6H_5CH_3$), $MM=92,14$, $T_{кип.}=110\text{ }^{\circ}C$, $d=0,86694^{20}$;

Посуда и оборудование: 3-х горлая колба на 50 мл; стеклянная мешалка; термометр до $250\text{ }^{\circ}C$; электроплитка; обратный холодильник.

Выполнение работы

В трехгорлую колбу вносят 25 мл октаметилциклотетрасилоксана и включают мешалку. При энергичном перемешивании через боковое горло колбы пипеткой в реакционную смесь добавляют 1 % (мас.) концентрированной серной кислоты и проводят полимеризацию при $25\text{ }^{\circ}C$. Процесс проводят при перемешивании до превращения жидкости в густой полимер, наворачивающийся на мешалку. Обычно для этого достаточно 1,0-2,0 часа. После образования полимера мешалку останавливают, вводят пипеткой в колбу 1 мл дистиллированной воды и осторожно включают мешалку, регулируя скорость ее вращения таким образом, чтобы при разжижении полимера не произошло выбрасывания жидкости. Полимер быстро разжижается (резко падает молекулярная масса), а затем начинает густеть. После 20-ти минутного перемешивания он вновь превращается в густую

массу (дозревает), наворачивающуюся на мешалку. Колбу отсоединяют от прибора и выливают полимер в химический стакан. Для этого колбу закрепляют в штативе вниз горлом над чашкой и полностью сливают в него полимер. В химическом стакане каучук оставляют на одну-две недели для дальнейшего дозревания. Затем полимер тщательно промывают водой до нейтральной реакции. О наступлении нейтрализации судят по неизменности цвета промывных вод после добавления в них спиртового раствора метилового оранжевого. Затем полимер высушивают в вакуумном сушильном шкафу при температуре 50 °С и определяется средневязкостная молекулярная масса полученного полимера.

Определение средневязкостной молекулярной массы получаемых полимеров

Средневязкостная молекулярная масса полимера \overline{M}_η связана с характеристической вязкостью его раствора $[\eta]$ уравнением Куна-Марка-Хаувинка:

$$[\eta] = K \cdot \overline{M}_\eta^\alpha, \quad (2.1)$$

где K и α -константы, характерные для данной пары полимер – растворитель. Для расчета молекулярной массы удобнее преобразовать уравнение:

$$\overline{M}_\eta = \left(\frac{1}{K} \right)^{1/\alpha} \cdot [\eta]^{1/\alpha} \quad (2.2)$$

Для того, чтобы найти характеристическую вязкость, необходимо определить вязкости чистого растворителя и разбавленных растворов полимера нескольких концентраций. Обычно нет необходимости определения абсолютных значений вязкости растворов, находят их относительные вязкости:

$$\eta_{\text{отн.}} = \frac{\tau_i}{\tau_0} \quad (2.3)$$

где τ_i и τ_0 – время истечения раствора и растворителя (в одинаковых условиях и в одном и том же приборе).

Определение приведенной вязкости растворов проводят в вискозиметре Уббелюде, поддерживая $T=20\pm0,1$ °C при помощи термостата.

Таблица 2.1

Значения коэффициентов К и α для силоксановых каучуков

Растворитель	T, °C	$K \cdot 10^4$	α
Толуол	20	2,00	0,66
Толуол	25	2,15	0,65
Бензол	20	2,00	0,78
Бензол	25	1,29	0,68
Хлорбензол	20	3,72	0,72
Метилэтилкетон	20	8,41	0,50

В сухой и чистый вискозиметр, установленный вертикально в термостате через трубку заливают 20 мл (V_0) исследуемого раствора полимера с концентрацией около 0,5-0,7 г/дл (C_1) и термостатируют в течение 20 минут.

К средней трубке вискозиметра присоединяют резиновую грушу и при закрытой трубке засасывают жидкость немного выше верхней метки измерительного шарика. Затем определяют время истечения раствора

Время истечения раствора от верхней до нижней метки измерительного шарика (τ_1) определяют с использованием секундомера. Проводят не менее трех измерений, которые не отличались бы более чем на 0,2-0,3 секунды и вычисляют среднее значение времени истечения. Затем добавляют в вискозиметр 1,5-2 мл (V_1) растворителя и после тщательного перемешивания и термостатирования определяют время истечения τ_2 для полученного раствора с концентрацией C_2 , который рассчитывают из соотношения:

$$C_2=(C_1 \cdot V_0)/(V_0+V_1); \quad (2.4)$$

Аналогично определяют времена истечения растворов, полученных при последовательном добавлении новых порций растворителя по 1,5-2 мл:

$$\tau_3 \text{ при } C_3 = (C_1 \cdot V_0) / (V_0 + V_1 + V_2) \text{ и т. д.}$$

Для получения достоверных данных определяют времена истечения для 5-6 разбавлений. После этого выливают исследуемый раствор, тщательно промывают и сушат вискозиметр.

Холостой опыт проводят, измеряя время истечения чистого растворителя τ_0 . Измерения проводят не менее трех раз, разница между измерениями не должна превышать 0,2-0,3 сек. Результаты измерений и расчетов вносят в таблицу 2.2.

Таблица 2.2.

Результаты эксперимента по определению вязкости растворов

Количество добавленного растворителя V_i , мл	Концентрация полученного раствора C_i , г/дл	Время истечения τ , сек., для параллельных измерений				Среднее значение τ_i , сек.
		1	2	3	4	
Растворитель	-					τ_0
-	C_1					τ_1
V_1	C_2					τ_2
V_2	C_3					τ_3
и.т.д.						

Характеристическая вязкость представляет собой предельное значение отношения $(\eta_{\text{отн.}} - 1)/C$ при концентрации, стремящейся к нулю. На основе данных таблицы рассчитывают необходимые величины и заполняют таблицу 2.3.

Результаты для определения характеристической вязкости

Концентрация раствора C_i , г/дл	Среднее время истечения τ_i , сек.	$\eta_{\text{отн.}} = \tau_i / \tau_0$	$\eta_{\text{отн.}} - 1$	$(\eta_{\text{отн.}} - 1) / C_i$, дл/г
C_0 (чистый растворитель)	τ_0			
C_1	τ_1			
C_2	τ_2			
и т.д.	τ_i			

По полученным данным строят графическую зависимость приведенной вязкости $(\eta_{\text{отн.}} - 1) / C_i$, (дл/г) от концентрации C_i , (г/дл), причем обе оси должны начинаться от нуля. Прямая, проведенная через экспериментальные точки, отсекает на вертикальной оси отрезок, соответствующий величине $[\eta]$ (дл/г).

Далее по преобразованному уравнению Куна-Марка-Хаувинка рассчитывают средневязкостную молекулярную массу исследованного раствора.

Техника безопасности

При работе с концентрированными кислотами и щелочами на лице работающего должна быть защитная маска из оргстекла или очки.

3.2 Анионная полимеризация

Анионная полимеризация – это процесс образования макромолекул с участием отрицательно заряженного концевой атома растущей цепи.

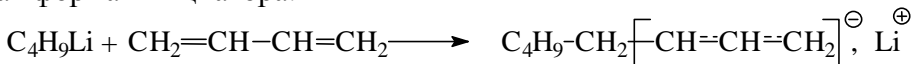
В промышленности синтетического каучука анионное инициирование применяют для полимеризации и сополимеризации диеновых мономеров и при получении силоксановых каучуков.

Катализаторами анионной полимеризации диеновых мономеров являются щелочные металлы (Li, Na, K) и их алкилы. В этом качестве в основном используется *втор-*бутиллитий.

Активной является неассоциированная форма инициатора, концентрация которой определяется равновесием:

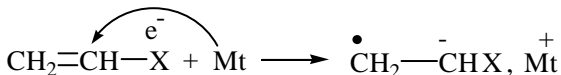


С молекулой мономера взаимодействует неассоциированная форма инициатора.

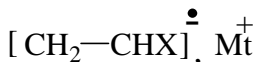


При взаимодействии щелочных металлов и ненасыщенных мономеров получают бифункциональные инициаторы анионной полимеризации.

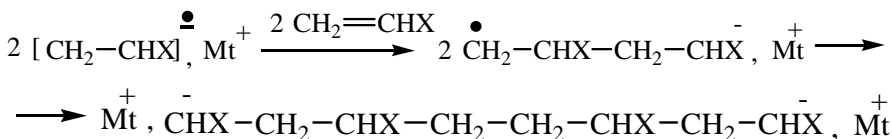
Вследствие передачи электрона от металла к мономеру (окислительно-восстановительная реакция) сначала образуются анион-радикалы:



Радикальный и ионный центры в нем не локализованы, поэтому образуемый ион-радикал можно представить следующим образом:



После присоединения следующей молекулы мономера активные центры разной природы локализуются и в результате реакции рекомбинации в системе остаются только анионные активные центры:



Скорость анионной полимеризации зависит не только от концентрации инициатора и мономера, но и от природы растворителя и возрастает с увеличением его полярности.

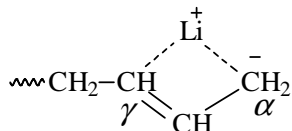
При анионной полимеризации бутадиена и изопрена в углеводородных растворителях суммарный процесс включает только стадии инициирования и роста цепи.

Реакции обрыва и передачи цепи отсутствуют или идут с очень малыми скоростями. При этом образуются так называемые “живущие полимеры”, концевые группы которых сохраняют способность к присоединению мономера и после завершения полимеризации.

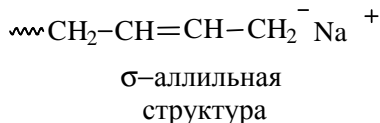
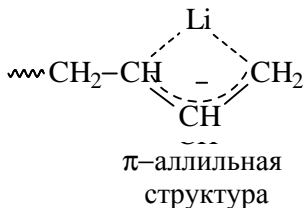
Стадию роста цепи можно представить схемой, по которой каждый акт присоединения молекулы мономера происходит путем ее внедрения между ионом и противоионом или по связи углерод–металл в сильно-поляризованной молекуле. При этом каждому акту присоединения может предшествовать образование промежуточного комплекса (анионно-координационная полимеризация).

На одном и том же активном центре в зависимости от природы металла, свойств среды и температуры может протекать анионная полимеризация с координацией мономера или без нее. В неполярных средах наибольшую координирующую способность имеют литийсодержащие инициаторы. Катион Li^+ имеет самые малые размеры ионного радиуса в ряду Li, Na, K, Rb, Cs и самую высокую электроотрицательность.

При полимеризации диеновых мономеров в образовании кротильных соединений лития наблюдается делокализация заряда между α и γ - углеродными атомами.



В результате кротильные соединения лития имеют π -аллильную структуру в отличие от σ -аллильных структур для других металлов.

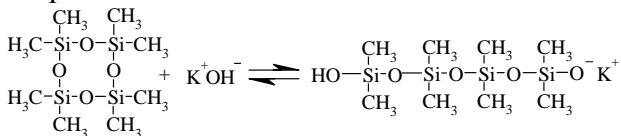


Литиевые π -комплексы имеют преимущественно цис-конфигурацию. На литийорганических активных центрах в неполярных средах формируются 1,4-*цис*-структуры как для полибутадиена, так и для полиизопрена.

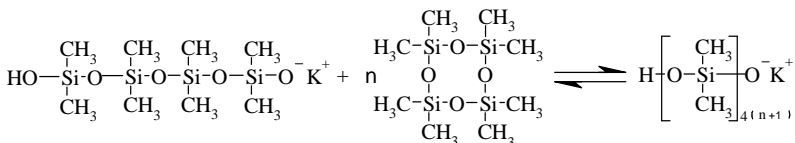
Катализаторами полимеризации органоциклоксиланов являются сильные основания.

Механизм анионной полимеризации октаметилциклотетрасилоксана можно представить следующей схемой.

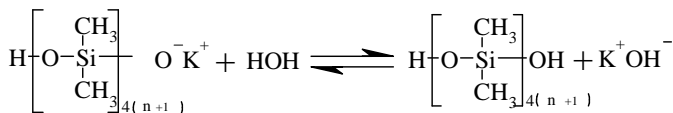
1) Инициирование:



2) Рост цепи



3) Реакция передачи цепи. Основная причина, вызывающая обрыв цепи обусловлена реакцией калий-силоксанолятных групп с водой:



Поэтому в промышленности для получения низкомолекулярных (жидких) силоксановых каучуков используют высококонцентрированные водные растворы щелочей, а для получения высокомолекулярных силоксановых каучуков в качестве инициатора используют продукт взаимодействия сухой щелочи с D_4 (олигосилоксанолят калия).

Полимеризация основаниями имеет ряд преимуществ перед полимеризацией кислыми катализаторами. Она позволяет за короткое время при концентрациях катализатора 10^{-2} - 10^{-4} % (мас.) получать как высокомолекулярные силоксановые каучуки (с молекулярной массой до 10^6 без дозревания), так и жидкие каучуки. При этом возникает возможность регулирования молекулярной массы синтезируемого каучука. В отличие от использования кислотного катализатора при щелочном катализе нет необходимости нейтрализации концевых активных центров путем водной отмывки. При щелочном катализе нейтрализация активных центров осуществляется путем их стабилизации аэросилом или ортофосфорной кислотой.

Лабораторная работа 3 **Анионная полимеризация** **октаметилциклотетрасилоксана**

Цель работы: Исследование влияния природы и концентрации катализатора на молекулярную массу силоксановых каучуков.

Реактивы:

- 1) октаметилциклотетрасилоксан (D_4) $MM=296$,
 $T_{кип.}=175\text{ }^{\circ}C$, при 15-20 мм.рт.ст $T_{кип.}=74\text{ }^{\circ}C$, $d=0,9575^{20}$;
- 2) дистиллированная вода;
- 3) 50% водный раствор KOH ;
- 4) концентрированная серная кислота (H_2SO_4) $MM=98,07$
 $T_{кип.}=279,6\text{ }^{\circ}C$, $T_{пл.}=10,3\text{ }^{\circ}C$, $\rho=1,8305^{20}\text{ г/см}^3$;
- 5) диоксид кремния (аэросил) $MM=60,08$, $\rho=2,651\text{ г/см}^3$;
- 6) ортофосфорная кислота (H_3PO_4) $MM=98,0$, $T_{кип.}=158\text{ }^{\circ}C$,
 $T_{пл.}=42,35\text{ }^{\circ}C$, $\rho=1,685$ (жидк.) $г/см^3$;

7) толуол ($C_6H_5CH_3$) $MM=92,14$, $T_{кип.}=110\text{ }^{\circ}C$, $d=0,86694^{20}$;

Посуда и оборудование: 3-х горлая колба на 50 мл; стеклянная мешалка; термометр до $250\text{ }^{\circ}C$; электроплитка; обратный холодильник.

Выполнение работы

В данном варианте работы получают силоксановый каучук при различной концентрации катализатора одной природы и исследуют ее влияние на молекулярную массу.

В три сухие трехгорлые колбы, снабженные обратным холодильником и стеклянной мешалкой, вносят по 25 мл октаметилциклотетрасилоксана, продувают осушенным азотом и нагревают при перемешивании до $140\text{ }^{\circ}C$. Затем при работающей мешалке в одну из колб добавляют 0,01% (мас.) 50%-ного водного раствора KOH , в другую добавляют 0,02 % (мас.) 50 %-ного водного раствора KOH , а в третью вводят 0,03 % (мас.) 50%-ного водного раствора KOH . Реакция считается законченной после прекращения нарастания вязкости полимера, что определяется визуально. Концевые активные центры полимеризации дезактивируют путем добавления в реакционную систему 0,5 % (мас.) аэросила при температуре $140\text{ }^{\circ}C$. Затем реакционную массу перемешивают. После этого берут из каждой колбы навеску образца, растворяют в растворителе и определяют средневязкостную молекулярную массу полимера (см. лабораторную работу 2). Растворитель выбирается по заданию преподавателя. После измерения молекулярной массы проводят сравнительный анализ и делают обоснованный вывод.

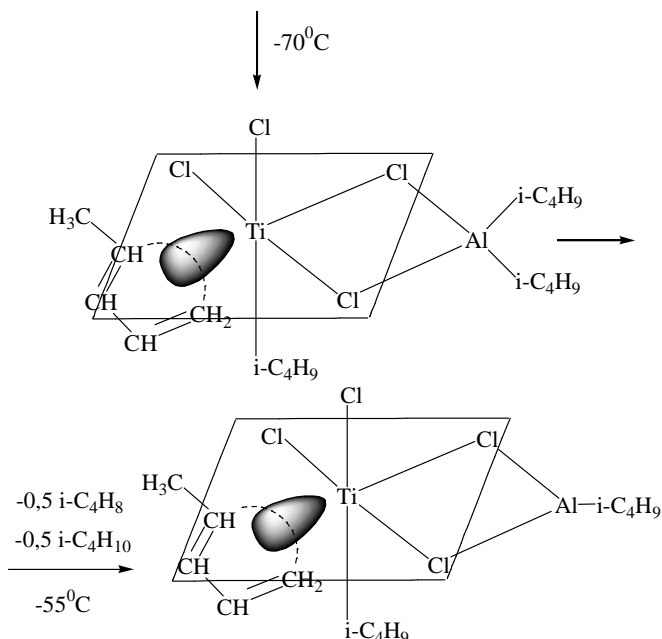
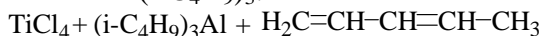
3.3 Ионно-координационная полимеризация

Это анионная полимеризация, при которой встраиванию очередной молекулы мономера в полимерную цепь предшествует ее координация с компонентами растущего конца цепи (активного центра).

Впервые металлоорганические соединения переходных металлов в качестве катализаторов олефинов были использова-

ны К. Циглером и Дж. Натта в начале 1950-х гг. Катализаторы Циглера-Натта в основном гетерогенны, однако известны и гомогенные катализаторы. В некоторых случаях это зависит от порядка смешения реагентов. Например, если ввести TiI_2Cl_2 в раствор, который содержит триизобутилалюминий (ТИБА) и бутадиен образуется гомогенный катализатор. Если же TiI_2Cl_2 ввести в раствор ТИБА без бутадиена, то образуется гетерогенный катализатор.

В основе синтеза катализаторов Циглера-Натта лежит взаимодействие галогенидов переходных металлов, например TiCl_4 и алюминийорганического соединения, например триизобутилалюминия $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$:

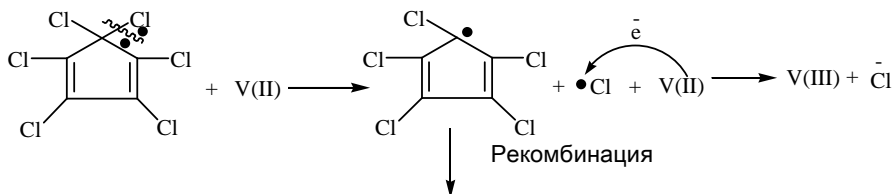


В процессе образования катализаторов Циглера-Натта протекают две основные реакции. Это алкилирование иона переходного металла и образование октаэдрического комплекса, имеющего вакантную (координирующую) орбиталь. Результатом алкилирования является формирование связи карбанион –

ион переходного металла по которой идет внедрение молекул мономера и рост цепи по анионному механизму. Координация ионом переходного металла диеновых мономеров обуславливает образование стереорегулярного полимера.

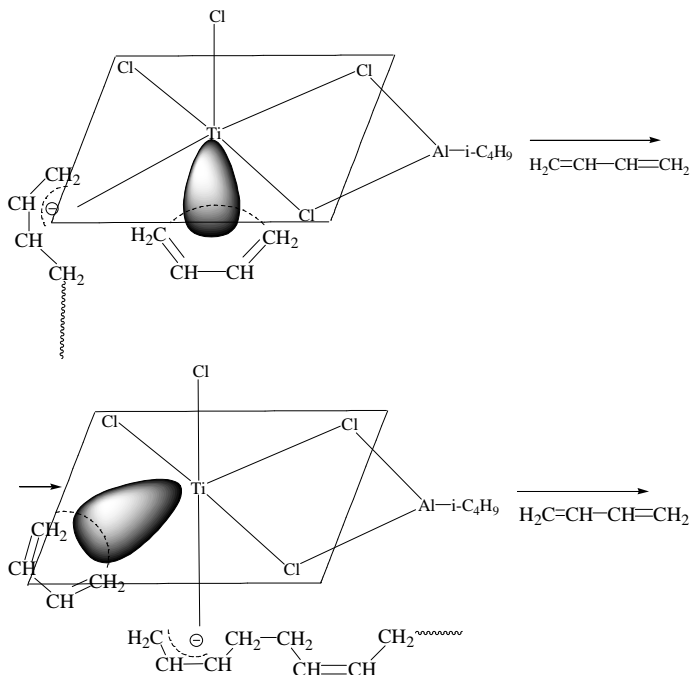
При приготовлении катализатора в реакцию металл-комплексную систему вводят малоактивный диеновый мономер – пиперилен. Это необходимо для того, чтобы координационное место было занято аналогичным диеновым мономером соединением и после подачи мономеров (начала полимеризации) легко замещалось на молекулы последних.

При использовании для приготовления каталитического комплекса ионов переходных металлов переменной степени окисления – $Ti(IV)$ или $V(V)$ протекают окислительно-восстановительные реакции, сопровождающиеся восстановлением иона металла: $Ti(IV) \rightarrow Ti(III) \rightarrow Ti(II)$; $V(V) \rightarrow V(IV) \rightarrow V(III) \rightarrow V(II)$. При переходе иона металла в низкие степени окисления катализатор теряет свою каталитическую активность. Этот процесс называется старением катализатора. Особенно быстро старение каталитического комплекса происходит на ванадиевых катализаторах. Для продления времени активности катализатора в каталитическую систему вводят реактиваторы. На схеме представлен механизм окисления иона $V(II)$ (реактивации катализатора) под воздействием гексахлорциклопентадиена.

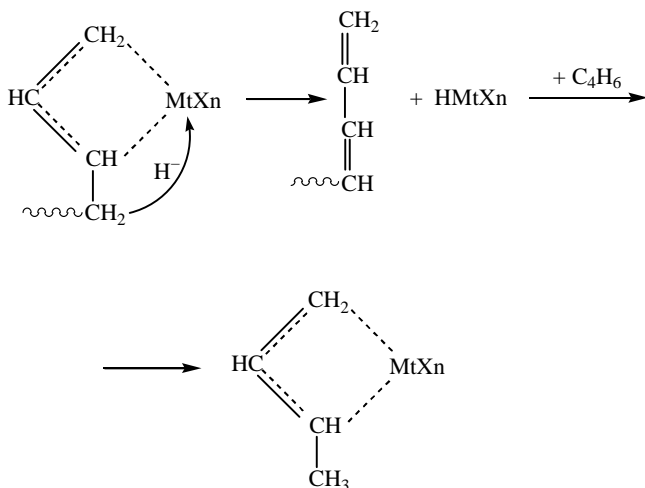


Согласно принятому в настоящее время механизму росту цепи предшествует координация мономера. Независимо от типа переходного металла и природы лигандов в металлокомплексном катализаторе перед стадией внедрения мономера по связи

C-Mt происходит образование π -аллильного комплекса. Формированию 1,4-*цис*-полидиенов предшествует анти-конфигурация π -аллильного комплекса. Согласно механизму Косси – Альмана растущая полимерная цепь и координирующая орбиталь в каждом акте роста обмениваются местами:

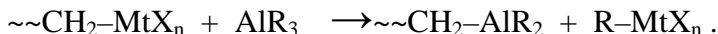


Обрыв цепи в основном связан со спонтанной реакцией гидридного переноса при котором от конца растущей цепи отрывается комплекс с образованием гидроида переходного металла, при взаимодействии которого с молекулой мономера вновь генерируется π -аллильная группа. Возможен также перенос гидрид-иона на молекулу мономера в момент ее координации. Образовавшееся гидридное соединение переходного металла при взаимодействии с молекулой мономера вновь даёт активный каталитический комплекс, и обе реакции в совокупности можно рассматривать как перенос цепи на мономер.

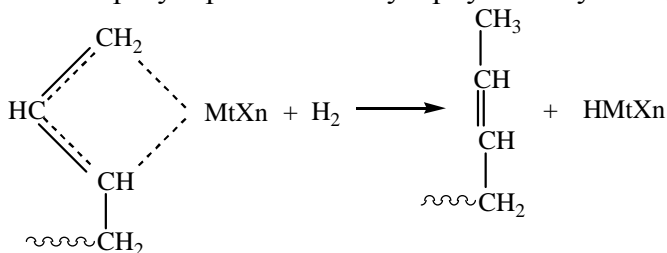


Благодаря тому, что на конце оставшейся полимерной цепи образуется диеновый фрагмент, становится возможной реакция передачи цепи на полимер. В результате возникают узлы ветвления полимера.

При полимеризации на катализаторах Циглера-Натта возможен также перенос цепи через триалкилалюминий, если он берется в избытке при приготовлении каталитического комплекса.



При анионно-координационной полимеризации возможен перенос цепи через водород, введением которого в реакционную смесь можно регулировать молекулярную массу полидиенов:



Лабораторная работа 4

Получение синтетического изопренового каучука в присутствии комплексного катализатора Циглера-Натта

Цель работы: практическое ознакомление с техникой полимеризации в присутствии металлокомплексных катализаторов, синтез полиизопренового стереорегулярного каучука и исследование его свойств.

Реактивы:

- 1) изопентан ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), $\text{MM}=72,2$, $T_{\text{пл.}}=-129,72\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип.}}=-36,07\text{ }^\circ\text{C}$, $d_4^{20}=0,6262$;
- 2) изопрен (C_5H_8), $\text{MM}=68$, $T_{\text{пл.}}=-145\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип.}}=34,1\text{ }^\circ\text{C}$, $d=0,6809$;
- 3) толуол «каталитический» ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), $\text{MM}=92,14$, $T_{\text{кип.}}=136,3\text{ }^\circ\text{C}$, $d=0,86694^{20}$;
- 4) тетрахлорид титана (TiCl_4), $\text{MM}=189,69$ $T_{\text{пл.}}=-24,1\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип.}}=34,1\text{ }^\circ\text{C}$, $\rho=1,73\text{ г/см}^3$;
- 5) триизобутилалюминия ($\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$), $\text{MM}=198,33$, $T_{\text{пл.}}=-6\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип.}}=86\text{ }^\circ\text{C}/10\text{ мм рт.ст.}$, $d=0,7876$;
- 6) дифенилоксид ($\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$, $\text{MM}=170,21\text{ г/моль}$, $T_{\text{пл.}}=28-29\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип.}}=259,3\text{ }^\circ\text{C}$, $d_4^{20}=1,0748$;
- 7) этанол ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), $\text{MM}=46,07\text{ г/моль}$, $T_{\text{пл.}}=-114,15\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип.}}=78,39\text{ }^\circ\text{C}$, $d=0,78513^{25}$.

Посуда и оборудование:

Дилатометр - стеклянный прибор, состоящий из двух резервуаров, соединенных градуированной трубкой на 1,5-2,0 мл (цена деления 0,05 мл). Объем нижнего резервуара с плоским дном 28-30 мл, верхнего - 40-60 мл. Верхний резервуар заканчивается стандартным тубусом с бортиками (шлиф № 14). При полимеризации происходит уменьшение объема реакционной массы, что фиксируется по шкале градуированной трубки. При загрузке шихты верхний мениск реакционной массы соответствует нулевой точке.

Магнитная мешалка, представляющая собой запаянную с двухконцов стеклянную трубку диаметром 3 - 4 мм длиной 12-15 мм со стальным стержнем внутри.

Сосуды для хранения эталонных изопрена и изопентана, состоящие из двух стеклянных баллонов, соединенных стеклянной трубкой. Большой баллон (400-500 мл) закрывается трехходовым краном на стандартном шлифе № 14, а меньший (50-70 мл) заканчивается стандартным тубусом № 14.

Баллончик для отбора проб изопрена, изопентана и готового каталитического комплекса с трехходовым краном и стандартным тубусом № 14.

Прибор для продувания шприцев инертным газом состоит из двух счетчиков пузырьков с сухим вазелиновым маслом. Верхняя часть прибора заканчивается стандартным тубусом № 14.

Накидная гайка из эбонита или текстолита с резиновой самозатягивающейся пробкой, применяемой для упаковки пеницилина. Используется для герметического закрывания стандартных тубусов приборов и сосудов.

Шприцы со стеклянным поршнем и наконечником объемом 5-10 мл (цена деления 0,2 мл) и 20-50 мл (цена деления 1,0 мл), шприц со стеклянным или металлическим поршнем объемом 1-2 мл (цена деления 0,02-0,25 мл).

Иглы к шприцам № 1 с длиной 150 мм, наружным диаметром 1 мм; № 2 с длиной 40-70 мм, наружным диаметром 0,8-1,0 мм.

Эксикатор для хранения шприцев, на дне которого находится свежепрокаленный оксид алюминия.

Водяной термостат с перемешивающим устройством.

Электромагнитная мешалка.

Баллон и система для осушки и очистки инертного газа – азота.

Баллон и сосуд Дьюара для углекислоты (сухой лед).

Выполнение работы

Проведение полимеризации изопрена в дилатометре с применением шприцевой техники. При использовании данной методики дозировка в дилатометр каталитического комплекса, изопентана и изопрена осуществляется с помощью шприцев. Используемые стеклянные приборы, шприцы, иглы и др. должны быть подготовлены в точном соответствии с настоящей инструкцией.

Хранение и подготовка шприцев и игл

Чистые и высушенные иглы и шприцы хранят в эксикаторе в разобранном виде. В одном эксикаторе можно хранить не более одного комплекта шприцев, необходимых для работы. Периодически шприцы кипятят в дистиллированной воде в разобранном виде. Детали шприца погружают в воду комнатной температуры и постепенно нагревают ее до кипения. Кипятят шприцы в течение 10-15 минут, после чего ополаскивают спиртом, высушивают и помещают в эксикатор.

Подготовка и хранение компонентов шихты и каталитического комплекса

Изопрен. Для полимеризации используют изопрен-ректификат, отвечающий требованиям ТУ. Изопрен-ректификат хранится со стабилизатором (1 % гидрохинона) под инертным газом в прохладном, темном месте не более 3 месяцев. Перед использованием подвергается дополнительной очистке. С этой целью с помощью сифона с краном из емкости хранения в круглодонную колбу со шлифом емкостью 0,5 л переводят 250-300 мл изопрена. Отгонку от стабилизатора проводят на приборе, собранном на шлифах, со скоростью 3-4 мл в минуту, прекращая процесс, когда в колбе остается не менее 20 % первоначального количества. Отогнанный изопрен вторично перегоняется над металлическим натрием на приборе, собранном на шлифах. Приемник для хранения высушенного изопрена после сборки прибора для перегонки подвергается "тренировке" под вакуумом при 180-200 °С в цилиндрической электропечи в течение 20 мин, с по-

следующим охлаждением до комнатной температуры и стравливанием вакуума инертным газом. Параллельно перед заполнением изопреном и натрием «тренируется» и перегонная колба. Изопрен нагревается для перегонки слабым колбонагревателем с закрытым обогревом, скорость отгонки 3 - 4 мл/мин. Отогнанный изопрен анализируется на содержание влаги, которое *не должно превышать 0,0005 % (мас.)* Отбор пробы осуществляется шприцем, срок хранения до полимеризации не более суток.

Изопентан перед использованием очищается от непредельных углеводородов концентрированной серной кислотой. Для этого в толстостенную бутылку емкостью 2 л наливают 1 л изопентана и 100-150 мл концентрированной серной кислоты, закрывают бутылку герметически пробкой, обернутой тефлоновой пленкой и закрепленной металлической проволокой. Бутылку перемешивают 1-2 часа в аппарате для встряхивания. Если кислота окрашивается в желтый цвет, то содержимое бутылки переливают в делительную воронку, сливают кислоту и повторяют отмывку с новой порцией кислоты. Отделенный от кислоты изопентан промывают в делительной воронке 150-200 мл воды, встряхивая в течение 5 мин, после чего отмывают таким же количеством воды, содержащей 10 % щелочи, затем отмывают водой до нейтральной реакции по индикатору.

Очищенный изопентан переливают в бутылку, предварительно высушенную и продутую азотом и засыпают свежепрокаленным оксидом алюминия, выдерживают не менее 6 часов. Для тонкой осушки изопентан сифоном переводят в литровую круглодонную колбу, предварительно высушенную под вакуумом и заполненную азотом, создают в ней избыточное давление азота и с помощью пресса надавливают 3-5 г проволоки металлического натрия. Колбу присоединяют к обратному холодильнику и кипятят изопентан в течение 2 - 3 часов. Перегонку изопентана над металлическим натрием осуществляют аналогично изопрену, прекращая процесс, когда в колбе остается не менее 5% первоначального объема. Изопентан анализируют на содержание влаги, которое не должно превышать 0,0005 % (мас.)

Толуол нефтяной марки «каталитический» перед использованием выдерживается над активным оксидом алюминия не менее суток, после чего кипятится над металлическим натрием не менее 2 часов и отгоняется в токе инертного газа над металлическим натрием в «оттренированный» сосуд Шленка.

Тетрахлорид титана марки «чистый», отвечающий ТУ для дополнительной очистки перегоняют в приборе на шлифах над медными стружками в токе инертного газа на песчаной бане (температура 150-200 °С) со скоростью 3-4 мл/мин. Первые капли дистиллята отбирают в колбу, а основную фракцию, кипящую при 136-137 °С при давлении 760 мм рт. ст., предварительно «оттренированную» толстостенную склянку емкостью 100 мл.

Отогнанный тетрахлорид титана хранят в склянке, закрыв ее резиновой пробкой, обернутой тефлоновой пленкой. При перегонке остаток в колбе должен составлять не менее 20 % начального количества TiCl_4 . Для работы используют прозрачный бесцветный тетрахлорид титана, при его пожелтении продукт вновь перегоняют над медными стружками. Для приготовления раствора ($0,10 \pm 0,005$) г/мл в «оттренированный» сосуд Шленка или сосуд с баллоном вводят очищенный толуол и рассчитанное количество тетрахлорида титана. Все операции осуществляются в токе инертного газа. Приготовленный раствор анализируется на содержание тетрахлорида титана аргенто-метрическим методом и может храниться в течение месяца.

Внимание!!! четыреххлористый титан разлагается под влиянием влаги воздуха. Поэтому необходимо использовать тщательно высушенную посуду и реактивы.

Триизобутилалюминий (ТИБА) используется в виде раствора в толуоле с концентрацией ($0,10 \pm 0,005$) г/мл ТИБА. Этот раствор получают непосредственно на заводе, выпускающем полиизопрен, прямым синтезом из алюминия, изобутилена и водорода. Концентрированный раствор ТИБА в высококипящем бензине, отвечающий ТУ, должен быть бесцветным или слабоокра-

шенным, освобожденным от механических примесей отстаиванием.

Высушенный под вакуумом при 180-200 °С и наполненный при охлаждении при комнатной температуре инертным газом сосуд Шленка в токе инертного газа заполняют толуолом. Конец бюретки сосуда Шленка с концентрированным ТИБА опускают через верхний тубус сосуда Шленка с толуолом и вводят в токе инертного газа рассчитанное количество ТИБА для получения 10%-ного раствора. Краны закрывают, тщательно перемешивают, определяют концентрацию активного ТИБА йодометрическим методом.

Дифенилоксид (ДФО) используется в виде раствора в толуоле с концентрацией $(0,10 \pm 0,005)$ г/мл, приготовленный растворением навески ДФО в толуоле в токе инертного газа.

Приготовление каталитического комплекса

Каталитический комплекс готовится в склянке, закрытой пенициллиновой пробкой с накидной гайкой и магнитной мешалкой. Предварительно склянка подвергается «тренировке». Склянка помещается в стакан с двойными стенками, в который помещается для охлаждения углекислота со спиртом.

Набирают шприцем из склянки раствор тетрахлорида титана в количестве, рассчитанном заранее, например, 5,8 мл и вкалывают шприц в склянку для приготовления комплекса, помещенную в стакан для охлаждения, ставят его на магнитную мешалку и включают перемешивание. Другим шприцем набирают 5,6 мл раствора ТИБА или эфирата ТИБА, приготовленного заранее, вкалывают шприц в склянку для приготовления комплекса и по каплям приливают эфират, свободно сливая, не давя на поршень. По окончании прикапывания перемешивают при охлаждении не менее 5 мин для созревания каталитического комплекса или выдерживают комплекс при охлаждении 2 часа.

Проведение полимеризации

В дилатометр помещают магнитную мешалку, проверяют работу магнитной мешалки, закрывают тубус пробкой с накидной гайкой и присоединяют к вакуумной линии (остаточное давление

1-3 мм рт.ст.) при помощи иглы и резиновой трубки с краном для вакуумирования при 180-200 °С в течение часа в цилиндрической печи. При подготовке нескольких дилатометров подключение осуществляется с помощью гребенки, а нагрев - на специальной электропечи.

После остывания дилатометра до комнатной температуры стравливают вакуум инертным газом, снимают с иглы и заполняют шихтой с помощью соответствующих шприцев.

Собранный шприц продувают на приборе инертным газом, прокалывая иглой пробку, закрепленную накидной гайкой и опуская конец иглы до отвода. Медленно поднимая поршень, заполняют шприц инертным газом, быстро опускают поршень, снова поднимают и повторяют эту операцию еще 2-3 раза. Заполненный инертным газом шприц (поршень в верхнем положении) вместе с иглой присоединяют к сосуду с приготовленным заранее изопреном, опускают поршень и набирают 3 мл изопрена. При наличии в сосуде давления его стравливают через кран. Заполненный изопреном шприц вынимают и прокалывают свободной иглой для выхода избыточного инертного газа при сливании в дилатометр изопрена из шприца.

Изопентан (25-300 мл) вводят в дилатометр аналогичным образом с помощью шприца большего объема и в таком количестве, чтобы уровень жидкости остановился на 8-10 делении сверху. После введения изопентана дилатометр помещают в водяной термостат с температурой 20 °С, включают мешалку и перемешивают содержимое 5-10 мин.

Для отбора катализатора пользуются шприцем емкостью 2 мл, «тренируют» шприц как указано выше, набирают в шприц рассчитанное количество каталитического комплекса (1,6-1,7 мл), держа склянку дном вверх за накидную гайку, чтобы охлажденная склянка не грелась от рук. Осторожно вынув иглу, вкалывают ее в дилатометр, опустив иглу до конца, вводят катализаторный раствор в шихту, включают секундомер, записывают начальный уровень реакционной массы. Шприц из-под катализатора сразу же промывают этанолом. Перемешивание ведут до 30-40%-ной

конверсии, отмечая время снижения уровня на каждое деление. Реакцию считают законченной, когда прекращается уменьшение объема полимеризата.

По окончании полимеризации вскрывают дилатометр и выливают раствор полимера в фарфоровую чашку со спиртом. Для облегчения сливания закрепляют дилатометр тубусом вниз под лампой, после чего заполняют его спиртом, снимают пленку полиизопрена проволокой, объединяют с полимером, высаженным в фарфоровой чашке. Промывают полимер 2-3 раза спиртом, режут на кусочки и высушивают в вакуумном шкафу до постоянной массы, определяют выход полимера.

В полученном полимере по заданию преподавателя определяют молекулярную массу и содержание 1,4-*транс*; 3,4-звеньев.

Определение содержания 1,4-*транс* и 1,2-звеньев в диеновых каучуках

1 г каучука растворяют в колбе с притертой пробкой в 100 мл бензола и осаждают в 200 мл этилового спирта. Пересажженный каучук высушивают в термостате при 50 °С до постоянной массы и растворяют в четыреххлористом углероде. Концентрация раствора в зависимости от ожидаемого соотношения звеньев различной конфигурации 0,5-2 %.

Часть раствора используют для точного определения концентрации раствора по методике представленной в работе.

Оптическую плотность определяют в кювете с толщиной слоя 0,05 см при 910 и 957 см⁻¹.

Содержание 1,4 *транс*-звеньев $x_{\text{транс}}$ и 1,2-звеньев $x_{1,2}$ рассчитывают по формулам:

$$x_{\text{транс}} = \frac{E_{967} \cdot 54}{203 \cdot d \cdot c} \quad (4.1) \quad x_{1,2} = \frac{(E_{910} - 6x_{\text{транс}}) \cdot 54}{224 \cdot d \cdot c} \quad (4.2)$$

где D - оптическая плотность;

d – толщина слоя в кювете, см;

203 и 224 – коэффициенты экстинкции;

c – концентрация раствора каучука, г/л

Определение содержания полимера в растворе

Это определение важно при контроле полимеризации в растворах. Оно состоит в осаждении полимера из раствора этиловым спиртом и высушивании выделенного полимера до постоянной массы.

Сухой бюкс со стеклянной палочкой взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0002 г. Затем вносят в бюкс с помощью стеклянной палочки ~2 г раствора полимера, быстро и плотно закрывают бюкс крышкой и снова взвешивают с той же точностью. После этого в бюкс приливают 6-8 мл этилового спирта и с помощью стеклянной палочки тщательно перемешивают и собирают полимер в общую массу, которую переносят на предварительно взвешенную с точностью до 0,0002 г металлическую тарелку. Тарелку ставят на закрытую электроплитку и, включив последнюю, высушивают полимер. Конец сушки устанавливают по цвету (светло-коричневый) и запаху (запах горелого масла). По окончании сушки тарелку с полимером охлаждают до температуры помещения и взвешивают (с той же точностью).

Содержание полимера в растворе x (вес. %) вычисляют по формуле

$$x = \frac{(a_1 - a) \cdot 100}{b_1 - b}, \quad (4.3)$$

где a - масса пустой тарелки, г;

a_1 - масса тарелки с высушенным полимером, г;

b - масса пустого бюкса, г;

b_1 - масса бюкса с полимером, г;

Продолжительность анализа ~1 ч

Методику определения средневязкостной молекулярной массы полученного полимера смотри в лабораторной работе 2. Значения коэффициентов K и α для полиизопренового каучука, полученного на гетерогенном катализаторе на основе хлорида титана представлены в таблице 2.4

Значения коэффициентов K и α

Растворитель	$T, ^\circ\text{C}$	$K \cdot 10^4$	α
Толуол	25	5,02	0,670
Толуол	30	1,9	0,745

Техника безопасности

Толуол – жидкость с характерным запахом, $T_{\text{пл.}} = -95 ^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип.}} = 110 ^\circ\text{C}$. Хорошо растворяется в органических растворителях, плохо растворяется в воде. Адсорбируется неповрежденной кожей; оказывает общетоксическое, раздражающее, наркотическое, мутагенное, канцерогенное действие. ПДК=50 мг/м³, III класс опасности.

Изопентан – бесцветная жидкость $T_{\text{кип.}} = 16,55 ^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл.}} = -159,89 ^\circ\text{C}$. Смешивается с органическими растворителями. В воде не растворим. В воздухе находится в виде паров. Обладает наркотическим действием. Вызывает кашель, головокружение, сонливость, головную боль, одышку, боли в горле, нерегулярность сердечного ритма. Класс опасности IV, ПДК=300 мг/м³. Работать в защитных очках, в сочетании с защитой органов дыхания под вытяжным шкафом.

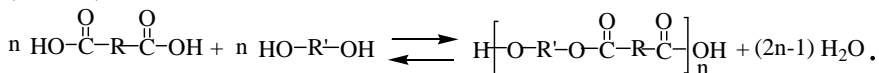
Изопрен – бесцветная легковоспламеняющаяся жидкость. При хранении изопрен легко окисляется, образуя взрывоопасные пероксиды и полимеризуется. Поэтому его хранят в присутствии ингибиторов (например, гидрохинона). Перед использованием изопрен освобождают от ингибиторов ректификацией. В высоких концентрациях действует как наркотик, угнетает кровообразование, в малых концентрациях раздражает слизистые оболочки ПДК=0,04 мг/л. Работы проводить под тягой, не допускать контакта с кожей.

4. ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ КАУЧУКОВ ПУТЕМ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Поликонденсацией (или ступенчатой полимеризацией) называется процесс образования высокомолекулярных соединений в результате молекулярных реакций функциональных групп мономеров, при котором наряду с образованием полимера обычно происходит выделение низкомолекулярных веществ (воды, спирта, хлористого водорода).

Реакции поликонденсационного типа можно объединить в две большие группы: равновесная поликонденсация и неравновесная поликонденсация.

При равновесной поликонденсации все протекающие в системе реакции являются обратимыми, поэтому наряду с ростом цепи возможны и обратимые реакции деструкции полимера. На схеме представлен пример обратимой реакции равновесной поликонденсации дикарбоновой кислоты и двухатомного спирта (диола):



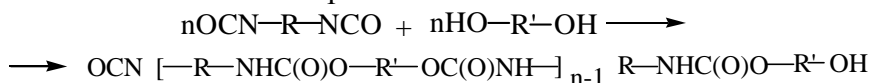
На первом этапе реакции происходит взаимодействие функциональных групп исходных реагентов, приводящее к образованию димеров. Следующая стадия – это взаимодействие функциональных групп димеров и образование тетрамеров. Затем идет взаимодействие функциональных групп тетрамеров. Таким образом, поликонденсация является ступенчатым процессом, при котором рост цепи происходит путем взаимодействия n -меров друг с другом.

Для получения более высокомолекулярного полимера необходимо сдвинуть равновесие вправо, и это легче всего сделать удалением из зоны реакции образующегося низкомолекулярного продукта, который обычно имеет низкую температуру кипения.

При неравновесной поликонденсации все протекающие в системе реакции являются необратимыми.

Равновесные и неравновесные реакции поликонденсации различаются кинетическими характеристиками. Константы скорости равновесных процессов невелики (10^{-3} - 10^{-5} л/(моль·с)), а их энергии активации достаточно высоки (84-167 кДж/моль), они могут быть как экзо-, так и эндотермическими. Для реакций неравновесной поликонденсации характерны высокие константы скорости (до 10^5 л/(моль·с)) и низкие энергии активации (8 - 42 кДж/моль), они обычно сильно экзотермичны.

В промышленности синтетического каучука с использованием неравновесной поликонденсации получают полисульфидные полимеры и полиуретановые эластомеры. Полиуретаны получают путем взаимодействия ди- или полиизоцианатов с ди- или многоатомными спиртами:



Уретанообразование не сопровождается образованием низкомолекулярных продуктов и поэтому в литературе этот процесс иногда называют миграционной полимеризацией.

Большинство монолитных полиуретановых эластомеров получают взаимодействием простого или сложного олигоэфирдиола с диизоцианатами.

Получение высокоэластических сетчатых полиуретанов путем термореактивного литья осуществляют в основном по двухстадийной схеме. На первой стадии синтезируют олигомер с концевыми изоцианатными группами (форполимер), который на второй стадии смешивают с отвердителем, содержащим группы, реакционно-способные по отношению к изоцианатной, и композицию отливают в формы для отверждения; такие эластомеры называют литьевыми.

Монолитные полиуретановые эластомеры, полученные реакционным литьем, применяют там, где требуются высокая износостойкость и хорошие прочностные свойства в сочетании с длительной химической стойкостью к маслам и растворителям.

В промышленности получают также высокомолекулярные линейные или слабозветвленные полиуретаны, не содержащие

свободных изоцианатных групп и достаточно стабильные при хранении. Такой уретановый каучук, перерабатывается и вулканизуется обычными приемами, традиционными для резиновой промышленности и его называют вальцуемым.

Кроме того, большую группу уретановых эластомеров составляют термоэластопласты, в которых пространственная сетка образована интенсивными физическими взаимодействиями или обратимо диссоциирующими при нагревании химическими связями. Термоэластопласты не требуют вулканизации, и их перерабатывают методами, характерными для технологии переработки пластмасс. Эти материалы получают на основе сложных и (реже) простых полиэфиров. Изготовление изделия происходит следующим образом: компоненты смешивают в определенном соотношении по предполимерному или одностадийному методу и затем полученную смесь выливают в открытую форму, где она отверждается.

Термопластичные полиуретаны широко применяются в автомобилестроении, для электроизоляции, рукавов, оболочек для наружных телевизионных кабелей, медицине.

В полиуретановые эластомеры могут быть введены специальные добавки: поликарбодиимиды (противостарители), УФ-стабилизаторы, «внутренние» смазки (антиадгезивы), пигменты, наполнители, пластификаторы.

Лабораторная работа 5

Линейная поликонденсация этиленгликоля и дикарбоновой кислоты, катализируемая *n*-толуолсульфокислотой в расплаве

Одними из исходных компонентов для получения моноклетчатных полиуретановых эластомеров являются сложные олигоэфирдиолы (в промышленности их называют сложными полиэфирами), синтезируемые на основе дикарбоновых кислот и двухатомных спиртов.

Линейная поликонденсация дикарбоновой кислоты и гликоля в присутствии катализатора описывается кинетическим уравнением третьего порядка.

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = -\frac{d[\text{OH}]}{dt} = k[\text{X}][\text{COOH}][\text{OH}]$$

где k -константа скорости реакции третьего порядка ($\text{л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{с})$), $[\text{X}]$ -концентрация катализатора, которую в случае сильной кислоты принимают постоянной.

$[\text{COOH}]$ -концентрация карбоксильных групп

$[\text{OH}]$ -концентрация гидроксильных групп

Если исходные реагенты (соответственно концентрации карбоксильных и гидроксильных групп) взяты в эквимольных количествах, т.е. $[\text{COOH}] = [\text{OH}] = C$, то

$$-\frac{dC}{dt} = k_x C^2,$$

где $k_x = k[\text{X}]$ -константа скорости реакции второго порядка ($\text{л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$), зависящая от концентрации катализатора. После интегрирования уравнение принимает вид:

$$\bar{P}_n = \frac{C_0}{C} = \frac{1}{1-q} = 1 + k_x C_0 t$$

где \bar{P}_n -степень полимеризации, C_0 и C -начальная и текущая концентрации одной из функциональных групп, $q = (C_0 - C)/2$ – степень превращения функциональных групп.

Уравнение степени полимеризации справедливо для неравновесных процессов и для начальной стадии равновесных процессов, когда можно пренебречь скоростью обратной реакции.

Для определения кинетических параметров линейной поликонденсации в ходе реакции последовательно отбирают ряд проб реакционной смеси и титрованием определяют содержание в них непрореагировавших карбоксильных групп. Рассчитывают степень полимеризации, степень превращения и константу скорости реакции. Из температурной зависимости константы скорости оценивают энергию активации реакцию поликонденсации

Цель работы: Исследование кинетики каталитической линейной поликонденсации этиленгликоля и дикарбоновой кислоты в расплаве. Определение энергии активации процесса.

Реактивы:

- 1) этиленгликоль, $MM=62,07$ г/моль, $T_{пл.}=-12,6$ °C, $T_{кип.}=109^{25}$ °C, $d=1,1155$;
- 2) диэтиленгликоль $MM=106$ г/моль, $T_{пл.}=-8,0$ °C, $T_{кип.}=244,8$ °C, $d=1,1177^{20}_4$;
- 3) адипиновая кислота $MM=146,15$ г/моль, $T_{пл.}=153$ °C, $T_{кип.}=265^{100}$ °C, $d=1,360^{25}$;
- 4) 0,02 н раствор КОН в 60%-ном этиловом спирте;
- 5) *n*-толуолсульфо кислота $MM=172,20$ г/моль;
- 6) хлороформ $MM=119,38$ г/моль, $T_{пл.}=-63,5$ °C, $T_{кип.}=61,15$ °C, $d=1,488^{20}$;
- 7) этанол $MM=46,07$ г/моль, $T_{пл.}=-114,15$ °C, $T_{кип.}=78,39$ °C, $d=0,78513^{25}$;
- 8) 1% спиртовой раствор фенолфталеина.

Посуда и оборудование: Электроплитка, соединенная с реле и контактным термометром, стеклянная мешалка, подъемный столик, баня со сплавом Вуда, термометр, колба двугорлая на 150 мл, колбы конические на 100 мл (6 шт.), груша резиновая, мерные цилиндры на 10 и 25 мл, пипетка на 5 мл, бюретка на 25 мл, часовые стекла, аналитические весы.

Выполнение работы

Собрать прибор для проведения реакции, представляющий собой двугорлую колбу, снабженную стеклянной мешалкой. Одно горло остается открытым и используется для взятия проб реакционной смеси. Включают в сеть электроплитку с масляной баней, предварительно установив на контактном термометре требуемую температуру.

Реакцию поликонденсации проводят одновременно на двух рабочих местах: на одном при 130 °C, а на другом при

150 °С. В реакционные колбы загружают реагенты согласно таблице 3.1:

Таблица 3.1

Исходные реагенты для синтеза

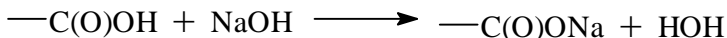
Реагенты	Количество			Концентрация в исходной смеси, (моль/л)
	моль	грамм	мл	
<i>n</i> -толуолсульфокислота	0,0016	0,275	-	[X]=
Адипиновая кислота	0,2	29,2	21,4	$C_0=[C(O)OH]$ =
Этиленгликоль	0,2	12,4	11,1	-
Диэтиленгликоль	0,2	21,2	19,0	-

Сухие реагенты взвешивают на аналитических весах. Рассчитывают концентрации в исходной смеси карбоксильных групп и катализатора. Включают мешалку. В каждом опыте отбирают по 6 проб в пронумерованные колбы, которые надо предварительно взвесить на аналитических весах. Первую пробу берут через 30 мин, после расплавления реакционной массы; последующие 5 проб берут с интервалом 15 мин.

Перед взятием пробы выключают мешалку, вводят в реактор пипетку, в течение нескольких секунд дают ей прогреться и с помощью резиновой груши затягивают в нее 1-2 мл реакционной смеси. Во избежание застывания массы ее быстро выдувают во взвешенную колбу. Колбе с пробой дают остыть и взвешивают. Затем в каждой пробе определяют содержание карбоксильных групп, а результаты заносят в таблицу 8.

Определение карбоксильных групп в полиэфирах

Определение заключается в прямом титровании карбоксильных групп спиртовым раствором щелочи по реакции:



Методика проведения анализа

Во взвешенную на аналитических весах с точностью до 0,0005 г колбу вносят стеклянной трубкой 0,5-1,0 г полимера и взвешивают колбу вторично с той же точностью.

В колбу вливают пипеткой 5 мл растворяющей смеси (этиловый спирт:хлороформ=1:1) и перемешивают содержимое колбы до растворения навески. Затем добавляют 10 мл дистиллированной воды, 2-3 капли фенолфталеина и титруют содержимое колбы раствором щелочи до появления розовой не исчезающей окраски.

Параллельно проводят холостой опыт (без полимера): 5 мл растворяющей смеси и 10 мл дистиллированной воды титруют тем же раствором щелочи до появления окраски.

Содержание карбоксильных групп X (в %) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(V - V_1) \cdot F \cdot 0,0009 \cdot 100}{g}, \quad (5.1)$$

где V - объем 0,02 N. раствора щелочи, израсходованной на титрование анализируемого продукта, мл;

V₁ - объем 0,02 N. раствора щелочи, израсходованные при холостом опыте, мл;

F – поправочный коэффициент 0,02 N. раствора щелочи;

0,0009 - количество карбоксильных групп, соответствующее 1 мл точно 0,02 N. раствора щелочи, г;

g - навеска анализируемого продукта, г.

Обработка результатов

Каждая проба, отобранная в момент времени τ , содержит как прореагировавшие, так и непрореагировавшие молекулы мономеров и катализатор. Поэтому уравнение материального баланса для пробы имеет вид:

$$g = M_{\text{звена}} N_o + (1-q) M_{\text{в.}} N_o + M_{\text{х.}} N_o \cdot \alpha,$$

где g-вес пробы, г

M_{звена}-молекулярная масса соответственно повторяющегося звена в цепи полимера на одну эфирную связь

M_b , M_x -молекулярные массы воды и катализатора,
 N_o -число молей карбоксильных групп в исходной смеси,
 $\alpha=N_x/N_o$ -отношение числа молей катализатора к числу молей карбоксильных групп в исходной смеси.

При титровании пробы, щелочь расходуется на нейтрализацию молекул, не прореагировавших карбоксильных групп адипиновой кислоты и нейтрализацию катализатора. Таким образом,

$$b=V \cdot T \cdot 10^{-3}=(1-q) \cdot N_o + \alpha \cdot N_o,$$

где b и V -количество щелочи, пошедшей на титрование пробы соответственно в (г-экв) и в мл, T -титр раствора щелочи (г-экв/л).

Введем нейтральный эквивалент пробы: $G_e=g/b$. Решая суммарное уравнение относительно $1/(1-q)$, получаем основное уравнение для построения кинетической кривой реакции поликонденсации:

$$\frac{1}{1-q} = \frac{G_e - M_b}{M_{\text{звена}} + M_x \alpha - \alpha G_e}$$

Для системы этиленгликоль – адипиновая кислота уравнение принимает вид:

$$\frac{1}{1-q} = \frac{G_e - 18}{86.7 - 0.004 G_e}$$

Для системы диэтиленгликоль — адипиновая кислота, уравнение принимает следующий вид:

$$\frac{1}{1-q} = \frac{G_e - 18}{108.7 - 0.004 G_e}$$

Таблица 3.2.

Результаты расчетов

№ пробы	Время τ , сек	Вес колбы, г		Вес пробы g , г	КОН		G_e	$1/1-q$	q
		пустой	с пробой		V , мл	b , г-экв			

В одних координатах строят два графика зависимости $1/(1-q)$ от времени для двух температур. На ось координат наносят также значения степеней превращения (q), соответствующие проанализированным пробам. Из угла наклона прямых, зная исходную концентрацию карбоксильных групп, находят константу скорости (k_x) рассчитанную в координатах реакции второго порядка. Затем, зная концентрацию катализатора, определяют константу скорости (k). Значения констант вносятся в таблицу 3.3.

Таблица 3.3

Результаты измерений

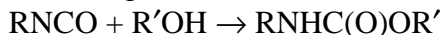
Т _{синтеза} , К	k, л/(моль·с)	k, л ² /(моль ² ·с)	Е _а , кДж/моль

Проанализировать кинетические зависимости реакции поликонденсации. Из полученного значения E_a сделать вывод о типе процесса (равновесный или неравновесный).

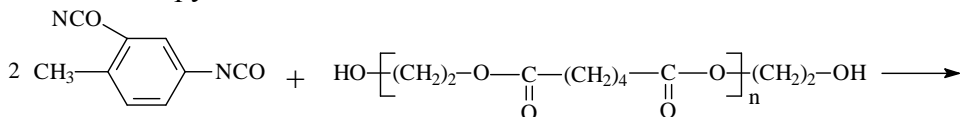
Лабораторная работа 6

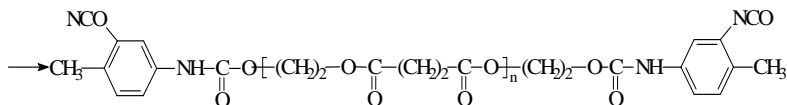
Получение полиуретанового каучука методом литья

В основе получения любых типов полиуретанов лежит реакция взаимодействия ароматических или алифатических диизоцианатов с гидроксилсодержащими соединениями.



Основными соединениями для получения уретановых эластомеров являются олигомеры с концевыми гидроксильными группами (*дио́лы*) с ММ от 700 до 3000 и ароматические *диизоцианаты*. На основе диолов и 2,4-толуилендиизоцианата (ТДИ) может быть предварительно получен форполимер, представляющий собой олигомерную цепь, содержащую концевые изоцианатные группы.



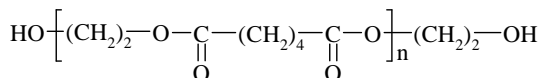


Для последующего структурирования форполимера используют удлиняющие и сшивающие агенты - низкомолекулярные полиолы и диамины.

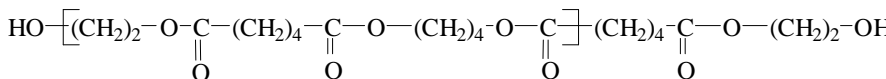
Цель работы: Синтез литьевого полиуретанового каучука на основе сложного олигоэфирдиола и 2,4-толуилендиизоцианата

Реактивы:

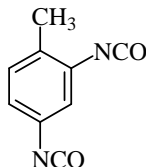
1) полиэтиленгликольадипинат (ПЭА), ММ=1800-2000, $T_{\text{пл}}=40^\circ\text{C}$;



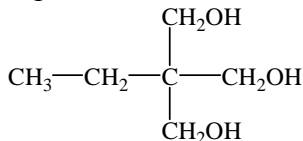
2) полиэтиленбутиленгликольадипинат (ПЭБА), ММ=1800-2000, $T_{\text{пл}}=40^\circ\text{C}$;



3) 2,4-толуилендиизоцианат (ТДИ), ММ=174, $T_{\text{кип.}}=220^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл.}}=19-21^\circ\text{C}$;



4) 1,1,1-триметилпропан (ТМП) ММ=134, $T_{\text{пл.}} \sim 40^\circ\text{C}$.



Посуда и оборудование: трёхгорлая круглодонная колба на 200 мл; термометр на 100 °С; электроплитка; стеклянная мешалка; 2 стеклянных палочки; электроплитка; водоструйный или вакуумный насос.

Выполнение работы

В трехгорлую колбу, снабженную термометром и мешалкой, загружают необходимое количество олигоэфирдиола (50 г), и начинают обогрев колбы электроплиткой. После плавления олигоэфирдиола и достижения температуры 100 °С к колбе подключают водоструйный или масляный насос. По установлению в системе остаточного давления не более 10 мм рт. ст. при температуре 100 °С и перемешивании проводят осушку олигоэфирдиола от следов влаги в течение одного часа.

По истечении одного часа отключают обогрев колбы электроплиткой и, не прекращая вакуумирования и перемешивания, понижают температуру расплава олигоэфирдиола до 60 °С. Затем из системы стравливают вакуум, останавливают перемешивание и приливают в горло колбы, рассчитанное согласно ниже приведенной методике количество ТДИ. После добавления ТДИ систему вновь подключают к вакуумному насосу и ведут синтез форполимера (олигомер, представляющий собой продукт взаимодействия 1,0 моля олигоэфирдиола и 2,0 молей ТДИ и содержащий концевые реакционноспособные изоцианатные группы) при температуре 80 °С. Сразу после добавления ТДИ, а затем через 15, 30, 45 и 60 минут, считая от момента приливания ТДИ, в заранее взвешенные на аналитических весах с точностью до четвертого знака после запятой, плоскодонные колбы на 100 мл, отбирают при помощи чистой стеклянной палочки несколько капель – (0,3-0,5 г) форполимера и анализируют его на содержание изоцианатных групп.

Расчет количества ТДИ

На 1 моль олигоэфирдиола берется 2 моля ТДИ. С учетом этого соотношения находим расчетную массу ТДИ:

$$1800 \text{ г} - 2 \cdot 174 \text{ г}$$

$$50 \text{ г} - x \text{ г},$$

$$\text{откуда } x = 9,67 \text{ г ТДИ},$$

где 50 г – масса олигоэфирдиола.

В случае изменения ММ олигоэфирдиола значение 1800 заменяется на уточненное значение ММ. С учетом удельной плотности ТДИ, равной 1,22 г/мл вычисляется необходимый объем ТДИ.

$$V_{\text{ТДИ}} = 9,67 \text{ г} / 1,22 \text{ г/мл} = 7,92 \text{ мл}$$

Теоретический расчет процентного содержания изоцианатных групп

Молекулярная масса двух изоцианатных групп составляет 84, а ММ ТДИ составляет 174, отсюда навеска ТДИ содержит следующее количество изоцианатных групп:

$$174 \text{ г} - 84 \text{ г}$$

$$9,67 \text{ г} - x \text{ г}$$

$$x = 4,67 \text{ г NCO-групп.}$$

Масса смеси олигоэфирдиола и 2,4-ТДИ составляет $50 + 9,67 = 59,67 \text{ г}$. Концентрация изоцианатных групп в смеси вычисляется следующим образом:

$$59,67 \text{ г} - 4,67 \text{ г}$$

$$100 \text{ г} - x \text{ г}$$

$$x = 7,80 \text{ г (в } 100 \text{ г) или } 7,80 \% \text{ NCO групп.}$$

Таково теоретическое содержание NCO-групп в не прореагировавшей реакционной смеси в начальный момент времени.

При достижении 50 % конверсии NCO групп реакционная смесь должна содержать

$$7,80 \% - 100 \%$$

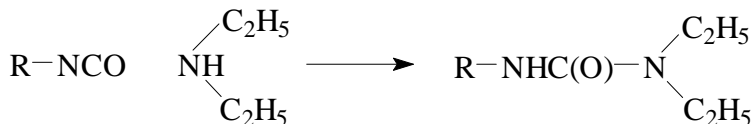
$$x \% - 50 \%$$

$$x = 3,90 \% \text{ прореагировавших изоцианатных групп или}$$

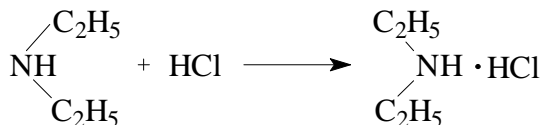
$$7,80 \% - 3,90 \% = 3,90 \% \text{ свободных NCO- групп.}$$

Определение процентного содержания изоцианатных групп

Метод основан на взаимодействии изоцианатных групп со вторичным амином согласно следующей реакции:



Избыток вторичного амина определяется титриметрически путем использования следующей реакции:



Методика проведения анализа

В чистую и сухую коническую колбу, взвешенную с точностью до 0,0001 г, вводят стеклянной палочкой 0,3-0,4 г анализируемого продукта и колбу с навеской взвешивают с точностью до 0,0001 г. Затем в колбу вводят пипеткой 10,0 мл 0,2 N раствора диэтиламина в ацетоне, момент введения которого фиксируют. Содержимое колбы встряхивают до полного растворения пробы и титруют 0,1 N раствором соляной кислоты в присутствии индикатора бромфенолового синего до перехода синей окраски в зеленовато-желтую. Параллельно проводят холостой опыт.

Содержание NCO-групп (X) в % мас. вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(a - b) \cdot F \cdot 0,0042 \cdot 100}{g}, \quad (6.1)$$

где а-количество 0,1 N раствора соляной кислоты, пошедшее на титрование в холостом опыте, мл; b-количество 0,1 N раствора соляной кислоты, пошедшее на титрование пробы, мл; F - поправочный коэффициент 0,1 N раствора соляной кислоты; 0,0042 - количество NCO-групп, соответствующее 1 мл 0,1 N

раствора соляной кислоты, г; g - масса анализируемого вещества в пробе из раствора, г.

5 ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ КАУЧУКОВ ПУТЕМ ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Полимераналогичными превращениями называются такие химические реакции полимеров, при которых степень полимеризации (и соответственно молекулярная масса) полимеров не изменяется (или изменяется очень незначительно). Каждое элементарное звено макромолекулы выступает в этих реакциях в качестве самостоятельной реакционноспособной группы. Таким образом, в результате полимераналогичных превращений меняется химическая природа элементарного звена, но при этом степень полимеризации не изменяется.

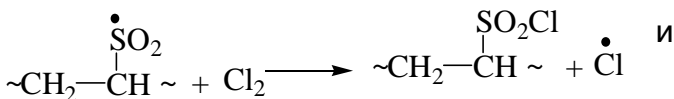
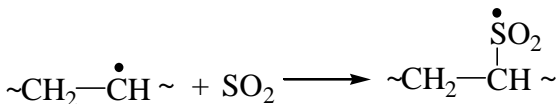
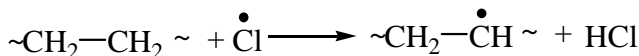
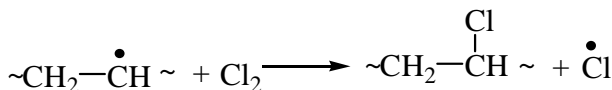
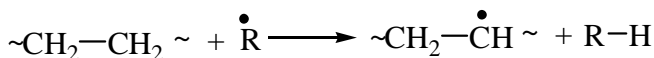
Наиболее химически активными каучуками являются высокомолекулярные ненасыщенные полимеры диенов (изопре-на, бутадиена, хлоропрена) и их сополимеры с виниловыми мономерами (стиролом, нитрилом акриловой кислоты, изобутиленом и т.д.), что обусловлено высокой реакционной способностью $C=C$ -связи (изопреновые, бутадиеновые, бутадиенстирольные, бутадиеннитрильные и другие диеновые каучуки). Высокомолекулярные насыщенные каучуки (уретановые, полисульфидные, силоксановые) вступают в химические реакции в основном по концевым функциональным группам, содержание которых ничтожно мало и их обычно не используют для полимераналогичных превращений (химические реакции функциональных жидких каучуков указанных типов рассмотрены в соответствующем разделе).

К полимераналогичным превращениям ненасыщенных каучуков относят реакции присоединения, замещения, *цис-транс*-изомеризации. При этом степень полимеризации не изменяется или изменяется незначительно (надо помнить, что химические реакции полимеров в целом, и каучуков в частности никогда не протекают по одному направлению).

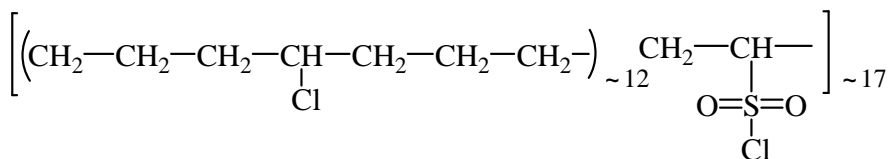
Ненасыщенные каучуки легко вступают во взаимодействие по двойным С=С-связям с серо- и азотсодержащими соединениями, галогеноводородами, малеиновым ангидридом, галогенами, эфирами азодикарбоновой кислоты, нитрилами, надкислотами, водородом, нитрозосоединениями и др. При этом свойства каучуков изменяются в широких пределах.

В промышленном масштабе с использованием полимераналогичных превращений выпускают два типа каучуков: хлорсульфополиэтилен и галобутилкаучуки.

Хлорсульфополиэтилен получают обработкой раствора полиэтилена (молекулярная масса 18000 – 30000) хлором и диоксидом серы. Сульфохлорирование протекает по радикальному механизму (для образования свободных радикалов чаще всего используют пероксиды). В процессе сульфохлорирования протекают следующие реакции:

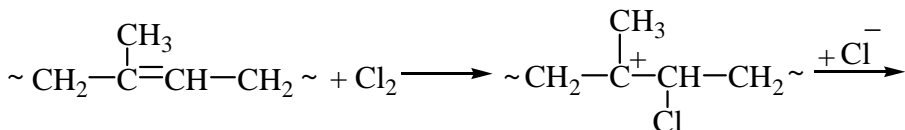
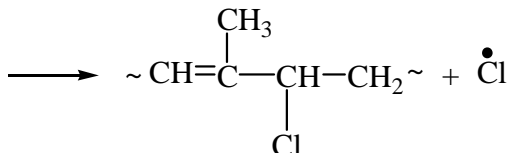
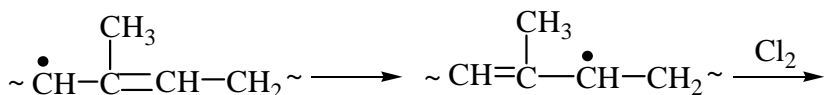
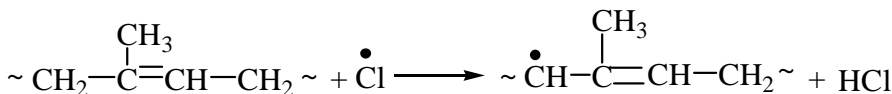


Конечный продукт содержит 26-29 % хлора и 1,3-1,7 % серы, что отвечает следующему строению хлорсульфополиэтилена:



Одним из наиболее значимых процессов получения синтетических каучуков с использованием полимераналогичных превращений является галогенирование.

Галогенирование ненасыщенных каучуков может протекать как по радикальному, так и по ионному механизмам:



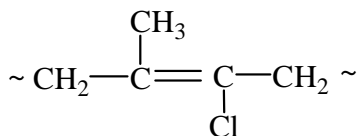
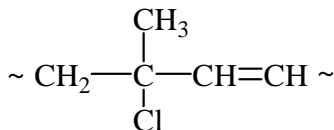
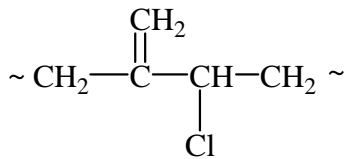
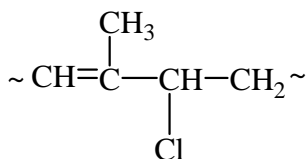
и т.д.

Основные реакции обычно сопровождаются побочными реакциями, такими как циклизация, сшивание макромолекул, присоединение хлороводорода по двойным связям.

Хлорированный 1,4-*цис*-полиизопрен, содержащий 66-68 % хлора, используется для получения лаков, типографских красок, связующих и т.д.

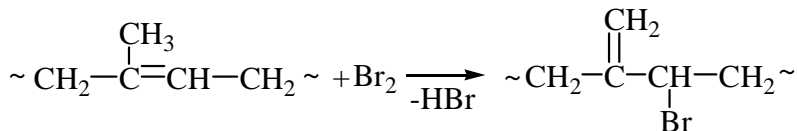
Галогенированием сополимера изобутилена с изопреном (бутилкаучук) в промышленном масштабе получают хлор- и бромбутилкаучуки (ХБК и ББК).

Хлорированию подвергаются только изопреновые звенья сополимера. Происходит реакция замещения водорода, при этом сохраняется до 75 % ненасыщенности и образуются следующие химические структуры:



Содержание хлора в каучуке достигает 1,1-1,3 % мас.

В отличие от хлора, бром более склонен к реакциям присоединения, но в контролируемых условиях удастся сохранить 90 % исходной ненасыщенности:



Содержание брома в каучуке 2-3 % мас.

Лабораторная работа 7

Получение галоидированных бутилкаучуков

Более 60 % выпускаемого в мире бутилкаучука подвергается галоидированию. Галоидированные бутилкаучуки – это продукты взаимодействия бутилкаучука с хлором или бромом, содержащие около одного атома галогена на изопреновое звено. В результате галоидирования у бутилкаучука:

- повышается адгезия к металлам;
- расширяется ассортимент вулканизирующих агентов (наи-

более эффективным вулканизирующим агентом является оксид цинка);

- увеличивается реакционная способность двойных связей;

- становится возможной совместная вулканизация смесей галоидированного бутилкаучука с высоконенасыщенными каучуками СКД, СКИ-3 ит.д.

Хлорбутилкаучук содержит 1,1-1,3 % хлора, присоединенного главным образом в α -положении к двойной связи изопреновых звеньев макромолекул. В хлорбутилкаучуке сохраняется около 75 % непредельности исходного бутилкаучука. Бромбутилкаучук содержит около 2 % брома, 90 % которого находится в α -положении к двойным связям изопреновых звеньев.

Наилучшими свойствами обладает бромбутилкаучук.

Галоидирование обычно проводят в растворе, в качестве растворителя используют алифатические или хлорированные углеводороды – гексан, бензин, тетрахлорметан.

Количество галоида, которое необходимо ввести в полимер, зависит от ненасыщенности исходного бутилкаучука (БК) и составляет около одного атома хлора на двойную связь. Концентрация галогена, соответствующая одному атому на двойную связь, называется «критической» и рассчитывается по следующей формуле:

$$X = \frac{a \cdot U \cdot 100}{(100 - U)M_1 + (M_2 + a)}, \quad (7.1)$$

где X – % мас. галогена в галоидированном БК; U – ненасыщенность БК, % мол.; M_1 – молекулярная масса изобутилена; M_2 – молекулярная масса изопрена; a – атомная масса галогена.

При введении более одного атома хлора на двойную связь наблюдается значительное снижение молекулярной массы полимера. Обычно для реакции галогена берется вдвое больше расчетного, поскольку половина его выделяется в виде галоидоводорода.

Время реакции галоидирования определяется условиями полного распределения галоида в реакционном объеме и практи-

чески не превышает 2 минуты. Наличие свободного хлора в реакционной массе после завершения реакции нежелательно, т.к. при нейтрализации это приводит к образованию гипохлоритов, вызывающих деструкцию полимера.

Температура галоидирования практически не оказывает влияния на процесс, обычно реакцию проводят при комнатной температуре.

Цель работы: практическое ознакомление с технологией полимераналогичных превращений для получения эластомеров со специфическими свойствами на примере получения галоидированных бутилкаучуков.

Реактивы:

- 1) 8%-ный раствор бутилкаучука (марка БК-1675 или БК-2045);
- 2) тетрахлорметан (ч.д.а. или осушенный и перегнанный) $T_{пл} = -23^{\circ}\text{C}$, $T_{кип} = 76,8^{\circ}\text{C}$, $n_d = 1,4631$, $d^{20} = 1,595\text{ г/см}^3$;
- 3) этиловый спирт;
- 4) 0,5%-ный раствор брома или хлора в тетрахлорметане;
- 5) 10%-ный водный раствор соды (Na_2CO_3);
- 6) универсальная индикаторная бумага.

Посуда и оборудование: колба трехгорлая на шлифах емкостью 100 мл – 5 шт; стеклянная мешалка; мотор электрический с ЛАТРом; воронка капельная емкостью 100 мл; глицериновый затвор; термометр на 100°C ; делительная воронка (250-500 мл); стакан химический емкостью 200 мл; сушильный шкаф; чашка Петри.

Методика проведения работы

Реакция бромирования бутилкаучука проводится в трехгорлой колбе на шлифах емкостью 100 мл, снабженной мешалкой, термометром и капельной воронкой.

В колбе емкостью 0,5 л готовят 8%-ный раствор бутилкаучука в тетрахлорметане в количестве 300 мл (этот раствор приготовлен заранее). В 4 колбы заливается по 25 мл раствора бутилкаучука.

Рассчитывают необходимые количества 0,5%-ного раствора бромлирующего агента в тетрахлорметане пяти концентраций из условий молярного соотношения бром:изопрен = 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 и 1:5 (задание на конкретное соотношение реагентов получить у преподавателя).

В делительную воронку заливают рассчитанный объем раствора брома 0,5%-ной концентрации. Включают мешалку и приливают в течение 1-2 минут раствор брома.

Перемешивание осуществляют в течение 20 минут, после чего останавливают реакцию добавлением нейтрализующего агента, в качестве которого используют 10%-ный водный раствор соды (Na_2CO_3). Содержимое колбы перемешивают и выливают в делительную воронку. После отстаивания сливают нижний слой (раствор ББК в тетрахлорметане) в химический стакан, выливают из воронки промывные воды в специальный слив, переливают содержимое стакана обратно в делительную воронку и отмывают раствор ББК до нейтральной реакции.

Из отмытого раствора выделяют ББК высаживанием в этиловом спирте, промывают каучук этанолом и сушат в вакууме до постоянного веса. В полученном каучуке определяют содержание брома и характеристическую вязкость $[\eta]$ на вискозиметре Убеллоде, используя в качестве растворителя тетра-хлорэтан (методику определения характеристической вязкости см. в работе 2).

На основании полученных данных строят зависимости ММ бромбутилкаучука и полимере от молярного соотношения бром: изопрен.

Анализируя полученные данные, определяют условия, обеспечивающие получение ББК с заданным содержанием брома (1,8-2,4 % мас).

Пример расчета

На бромирование берется бутилкаучук марки БК-675, содержащий 1,6 % мол. изопреновых звеньев. При концентрации брома, не превышающей "критическую" величину, замещается

один атом водорода в изопреновом звене макромолекулы БК, т.к. на 1 моль изопрена необходимо ввести в реакционную зону 1 моль брома (хлора).

Рассчитывается содержание изопреновых звеньев (г) в навеске бутилкаучука (например, в 7,5 г БК):

$$7,5 - 100$$

$$X - 1,7$$

$$X = \frac{7,5 \times 1,7}{100} = 0,1282 \text{ г}$$

Рассчитывается количество брома (хлора), необходимого для реакции, из условия: 1 моль брома на 1 моль изопрена:

$$68 - 2 \cdot 79,91$$

$$0,1282 - Y$$

$$Y = \frac{0,1282 \times 79,91 \cdot 2}{100} = 0,302 \text{ г (Br)}.$$

Определение брома (хлора) по методу Шонигера

Реактивы:

- 1) баллон с кислородом;
- 2) 0,01 N раствор азотнокислой ртути;
- 3) 0,5 N раствор азотной кислоты;
- 4) 2,0 N раствор КОН;
- 5) 1%-ный спиртовой раствор дифенилкарбозона (индикатор);
- 6) фенолфталеин;
- 7) пероксид водорода;
- 8) дистиллированная вода.

Посуда и оборудование колбы Эрленмейера на 250 мл с притертыми пробками для подвешивания платиновой сетки; пипетка на 1 мл для пероксида водорода; пипетка на 1 мл для 2,0 N КОН; пипетка на 5 мл для 0,5 N раствора азотной кислоты; промывалка; резиновая груша.

Методика проведения анализа

Платиновую проволоку с сеткой прокаливают на горелке (окислительное пламя). Навеску 0,003-0,005 г полимера, взятую

по разности на специально вырезанный кусочек фильтровальной бумаги, складывают и помещают в платиновую сетку так, чтобы длинная полоска была обращена к верху. В колбу наливают 10 мл дистиллированной воды, 2-3 капли пероксида водорода и 2-3 капли 2N раствора КОН и пропускают кислород в течение 2-3 мин со скоростью 100-120 мл/мин. Затем поджигают выступающий конец фильтровальной бумаги и быстро закрывают колбу.

Через 30 минут вынимают пробку, смывают водой и раствор кипятят 3-5 минут для разрушения пероксида водорода, затем нейтрализуют по фенолфталеину 0,5 N раствором азотной кислоты и добавляют еще 1 мл этой же кислоты. Раствор охлаждают и титруют 0,01 N раствором азотнокислой ртути до слабосиреневой окраски. Индикатор - дифенилкарбазон (3-4 капли).

Параллельно проводят холостой опыт.

Содержание галогена в полимере рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(a - b) \cdot K \cdot m \cdot 100}{g}, \quad (7.2)$$

где а и b - количества 0,01 N раствора азотнокислой ртути, затраченные на титрование анализируемой и контрольной проб, мл; К – поправочный коэффициент 0,01 N раствора азотнокислой ртути (значение К дается учебным лаборантом); m - количество галогена, соответствующее 1 мл точно 0,01 N раствора азотнокислой ртути, равное для хлора – 0,35457, для брома – 0,7992, мг; g – навеска анализируемого вещества, мг.

Техника безопасности

Все работы по галоидированию БК проводятся в вытяжном шкафу при работающей вентиляции. Не допускать попадания раствора галоидирующего агента на открытые поверхности тела. Перемешивание раствора хлора и брома обязательно проводить в очках.

6 ПОЛУЧЕНИЕ ЖИДКИХ КАУЧУКОВ

Одним из интересных направлений в химии и технологии синтетического каучука являются жидкие каучуки, которые в отличие от своих высокомолекулярных аналогов обладают текучестью при комнатной температуре.

Жидкие каучуки – синтетические олигомеры, которые при отверждении (вулканизации) образуют резиноподобные материалы. Молекулярная масса жидких каучуков 500 – 10000, а вязкость $0,5 - 5 \cdot 10^2$ Па·с.

Успехи химии и технологии позволяют синтезировать жидкие каучуки с заранее заданными молекулярно-массовыми характеристиками: микроструктурой, составом, молекулярной массой и молекулярно-массовым распределением.

Наиболее перспективным направлением использования жидких каучуков является возможность перевода производства резиновых изделий (в том числе и шин) на автоматизированную, непрерывную литьевую технологию, что существенно снижает энерго- и металлоемкость оборудования и повышает производительность труда.

Наиболее распространенные типы жидких каучуков: углеводородные (диеновые и олефиновые), кремнийорганические, уретановые, полисульфидные.

Жидкие каучуки подразделяют на две большие группы. К первой группе относят жидкие каучуки без концевых функциональных групп и каучуки со статистически расположенными вдоль цепи функциональными группами. Ко второй группе относятся жидкие каучуки, у которых функциональные группы содержатся только на концах цепи (последние в литературе называют «телехелатными», «полимеризационноспособными», «преполимерами» или «реакционноспособными олигомерами»).

Углеводородные жидкие каучуки, не содержащие функциональных групп и со статистически расположенными вдоль цепи функциональными группами, отверждаются по двойным

C=C-связям в результате окислительной полимеризации или вулканизуются с помощью серы, органических пероксидов.

Кремнийорганические, уретановые, полисульфидные и углеводородные жидкие каучуки с концевыми функциональными группами отверждаются в результате взаимодействия концевых функциональных групп с би- или полифункциональными соединениями (спиртами, аминами, эпоксисоединениями, изоцианатами и др.).

Жидкие каучуки получают полимеризацией, поликонденсацией, теломеризацией, полимераналогичными превращениями по концевым функциональным группам и контролируемой деструкцией высокомолекулярных полисульфидных и диеновых каучуков (полиизопрена, полибутадиена, полихлоропрена и т.д.).

Основным достоинством жидких каучуков является простота их переработки (по сравнению с их высокомолекулярными аналогами) в готовые изделия. Изделия из жидких каучуков формуют методами свободной заливки, вакуумного или центробежного литья. Жидкие каучуки нашли широкое применение в производстве РТИ, шин, обуви, герметиков, пластификаторов, искусственных олиф, клеев, электроизоляционных и антикоррозионных покрытий.

Синтез жидких каучуков, не содержащих функциональных групп и с функциональными группами, статистически распределенными вдоль цепи, осуществляются обычными методами радикальной, анионной, катионной, стереоспецифической полимеризации, полимеризацией циклоолефинов с раскрытием цикла и деструкцией высокомолекулярных каучуков. Без функциональных групп и с функциональными группами, статистически расположенными вдоль цепи, синтезируют в основном жидкие углеводородные каучуки.

В промышленности выпускают жидкие полиизопрен, полибутадиен и сополимеры изопрена и бутадиена с акрилонитрилом, стиролом, акриловой кислотой, 2-метил-5-винилпиридином и другими мономерами.

Жидкие каучуки без концевых функциональных групп получают олигомеризацией диенов и их соолигомеризаций с виниловыми мономерами при концентрации катализатора или инициатора на 1-2 порядка больше, чем при синтезе их высокомолекулярных аналогов.

Жидкие каучуки с концевыми функциональными группами имеют ряд преимуществ перед своими высокомолекулярными аналогами при переработке в готовое изделие:

- жидкие каучуки можно заливать в формы и получать готовые изделия любого назначения, непосредственно отверждая их в форме в мягких условиях (низкие температура и давление);
- благодаря низкой удельной концентрации функциональных групп разогрев и усадка полимерных материалов при отверждении невелики;
- возможность заранее создавать макромономеры любого строения для того, чтобы обеспечить необходимые свойства материала и изделия;
- на основе жидких каучуков с известным строением, молекулярно-массовым распределением, распределением по типу функциональности и функциональностью может быть получен линейный, разветвленный или трехмерный полимер с заданной, в том числе и регулярной, структурой;
- комбинируя жидкие каучуки разной природы с взаимодействующими функциональными группами, можно получать сополимеры с любым соотношением и чередованием сомономеров.

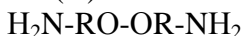
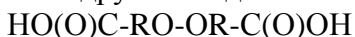
Для синтеза жидких каучуков с концевыми функциональными группами используют следующие способы: радикальную и ионную полимеризацию, поликонденсацию, деструкцию высокомолекулярных каучуков и химическую модификацию жидких каучуков.

6.1 Получение жидких каучуков методом радикальной полимеризации

Для получения жидких каучуков с концевыми функциональными группами методом радикальной полимеризации необходимо использовать бифункциональный инициатор, например пероксид водорода H_2O_2 . Химизм процесса рассмотрен в главе 1.

Методом радикальной полимеризации синтезируют жидкие углеводородные (изопреновые и бутадиеновые) каучуки, которые используют в качестве гидроксилсодержащего компонента при получении полиуретановых эластомеров.

В качестве бифункциональных инициаторов могут использоваться и другие соединения:



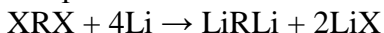
Строго бифункциональные жидкие каучуки радикальной полимеризацией получить невозможно. Существует, по меньшей мере, четыре причины появления моnofункциональных макромолекул при радикальной полимеризации:

- моно- и бесфункциональные примеси инициатора;
- примеси с подвижным атомом водорода или галогена в растворителе, а также примеси антиоксидантов;
- примеси, возникшие в результате побочных реакций инициатора с компонентами реакционной смеси, например при окислении мономера пероксидом;
- обрыв цепи путем диспропорционирования.

6.2 Получение жидких каучуков методом ионной полимеризации

Для синтеза жидких углеводородных каучуков используется только анионная полимеризация на щелочных металлах или металлоорганических соединениях. Процесс синтеза включает следующие стадии.

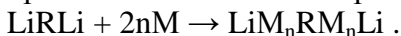
1. Получение бифункционального металлоорганического инициатора:



где X – атом галогена.

Реакция проходит в среде органического растворителя при пониженных температурах.

2. Получение живого полимера на бифункциональном металлоорганическом катализаторе:



3. Замена концевых атомов металла:

а) на концевые карбоксильные группы, используя большой избыток CO_2 ;

б) на гидроксильные группы, добавляя в реакционную смесь оксид этилена и формальдегид;

в) на меркаптановые группы, путем обработки живых олигомеров серой, тиоокисями, циклическими дисульфидами;

г) на концевые вторичные аминогруппы, добавлением оснований Шиффа;

д) на концевые эпоксидные группы – реакцией с эпоксиальдегидами, эпоксикетонами, эпихлоргидрином.

Во всех случаях возможно образование и монофункциональных макромолекул и макромолекул, не содержащих функциональных групп.

Катионная и анионная полимеризация используются для получения жидких силоксановых каучуков. Сырьем служит диметилдихлорсилан (ДДС). Содержание основного вещества не менее 99,96 % мас. Химизм процесса представлен в главе 2. Отличие в технологии – повышенная концентрация катализатора.

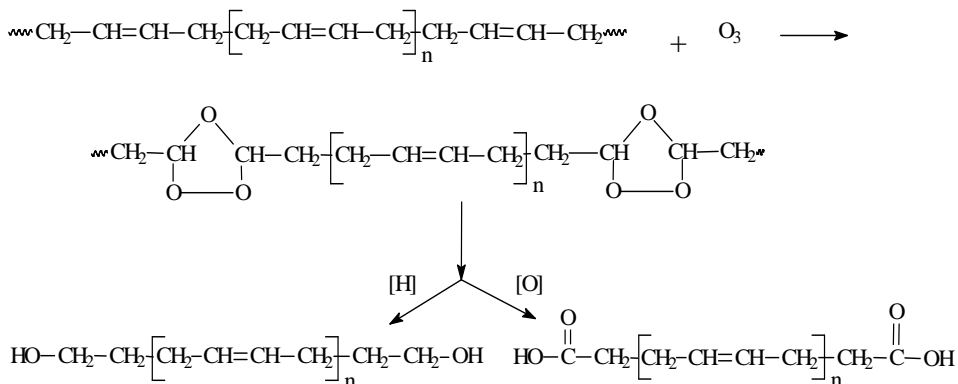
Жидкие силоксановые каучуки СКТН и СКТН-1 используются для производства литых изделий, защитных покрытий, герметиков различного назначения.

6.3 Получение жидких каучуков методом деструкции высокомолекулярных каучуков

Химическая деструкция по двойным связям позволяет получать жидкие каучуки с сохранением микроструктуры исходного каучука (например, *цис*-1,4-полиизопрена или *цис*-1,4-полибутадиена). Наиболее часто в качестве деструктирующего агента используют озон, реже *n*-нитрозодифениламин и тетраоксид рутения.

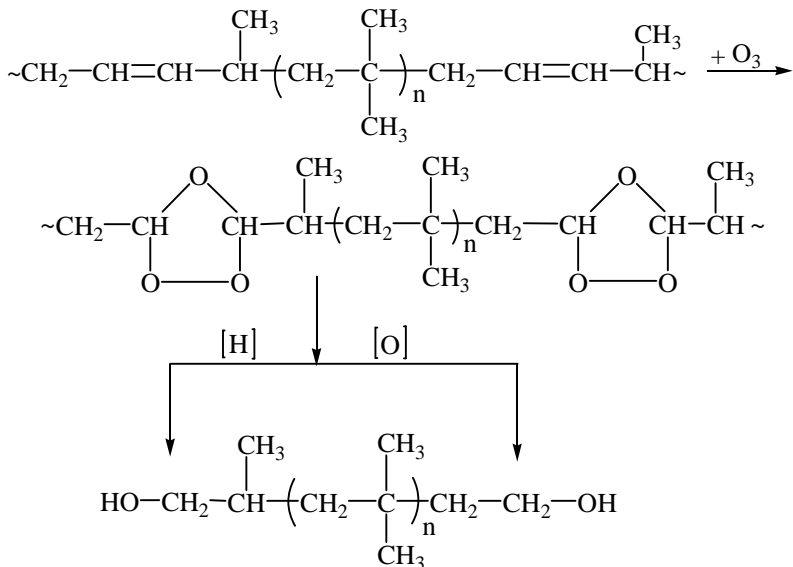
Контролируемой деструкцией высокомолекулярных тиолов получают также жидкие полисульфидные каучуки.

Жидкие углеводородные каучуки наиболее часто получают озонлизом в растворе при комнатной температуре высокомолекулярных *цис*-1,4-полидиенов (каучуков СКИ и СКД) с последующим превращением озонидных колец в целевые функциональные группы:



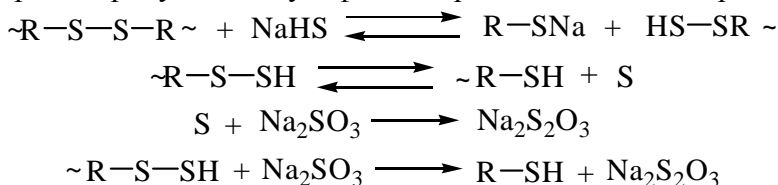
Молекулярная масса жидких диеновых каучуков зависит от количества озона, чем больше озона подано в реакционную смесь, тем ниже молекулярная масса. С увеличением концентрации озона в озонкислородной (озоновоздушной) смеси ММР жидких каучуков расширяется.

Для получения олефиновых жидких каучуков в качестве исходного высокомолекулярного полимера используют бутилкаучуки (сополимеры изобутилена с изопреном или пипериленом). Реакция протекает по следующей схеме:



Молекулярная масса функциональных олигоизобутиленов зависит от концентрации диена в бутилкаучуке. Чем выше содержание диена, тем ниже молекулярная масса жидкого каучука.

Жидкие полисульфидные каучуки (тиоколы) с концевыми SH-группами получают контролируемой деструкцией дисульфидных связей высокомолекулярного полисульфидного полимера (полученного по реакции поликонденсации) гидросульфидом натрия в присутствии сульфита натрия в водной дисперсии:



Основным реагентом является гидросульфид натрия, а роль сульфита натрия заключается в подавлении обратной реакции и превращения тиосульфеновых очень реакционноспособных групп в концевые меркаптановые. Жидкие полисульфидные каучуки из водной дисперсии выделяют разрушением диспергатора гидрооксида магния минеральными кислотами с последующей тщательной отмывкой водой. Молекулярная масса жидких каучуков зависит от количества поданного в реакционную смесь гидросульфида натрия и от соотношения NaHS и Na_2SO_3 .

6.4 Синтез жидких каучуков путем поликонденсации

Поликонденсация – наиболее распространенный процесс получения, модификации и превращения олигомеров с реакционноспособными функциональными группами.

Наибольшее практическое значение имеют уретановые и силоксановые жидкие каучуки (последние по реакции поликонденсации получают значительно реже). Здесь следует отметить, что исходным сырьем для синтеза жидких полисульфидных каучуков служит высокомолекулярный полисульфидный каучук, получаемый по реакции поликонденсации.

Жидкие уретановые каучуки (литьевые полиуретаны) содержат концевые изоцианатные группы. Их получают путем взаимодействия олигодиола и диизоцианата при двухкратном молярном избытке последнего.

Для структурирования жидких уретановых каучуков используют полифункциональные гидроксилсодержащие соединения или бифункциональные амины.

6.5 Химическая модификация жидких каучуков

Под «химической модификацией» полимеров понимают целенаправленное изменение химических и физических их свойств в результате химических реакций макромолекулы. Хи-

мические реакции жидких каучуков можно разделить на два типа:

- полимераналогичные превращения, когда меняется химическая природа звеньев олигомерной молекулы, а природа концевых групп остается неизменной;
- реакции концевых функциональных групп.

В обоих случаях свойства жидких каучуков могут кардинально меняться. Полимераналогичные превращения используют в случае углеводородных диеновых каучуков. Модификацию проводят по двойным связям олигомера путем гидрирования, эпексидирования, окисления, гидроксилирования, хлорирования, прививки виниловых мономеров и т.д.

Реакции концевых функциональных групп позволяют получать более удобные для использования функциональные группы. Широко используют реакции взаимодействия концевых реакционноспособных групп с моно- и диаминами, спиртами, изоцианатами, галогенангидридами и т.д.

6.6 Молекулярные параметры жидких каучуков с коцевыми функциональными группами

К молекулярным параметрам каучуков относят следующие показатели: среднечисленная (\overline{M}_n) и среднемассовая (\overline{M}_w) молекулярные массы, молекулярно-массовое распределение (ММР), микроструктура основной цепи, химическая природа концевых функциональных групп, среднечисленная (\overline{F}_n) и среднемассовая (\overline{F}_w) функциональность, распределение по типам функциональности (РТФ).

Функциональность и распределение по типам функциональности являются специфическими молекулярными параметрами жидких каучуков с коцевыми функциональными группами. Отсутствие функциональной группы на конце олигомерной цепи ведет к образованию дефекта сетки эластомерного мате-

риала на основе жидкого каучука и резко снижает качество готового изделия.

Под функциональностью понимают среднее число функциональных групп, приходящихся на одну олигомерную молекулу.

Экспериментально среднечисленная функциональность определяется из отношения среднечисленной молекулярной массы, измеренной физическим или химическим методом, и эквивалентной молекулярной массы:

$$\overline{F}_n = \overline{M}_n / \overline{M}_3 .$$

В свою очередь эквивалентную молекулярную массу находят из отношения:

$$M_3 = M_{\text{ф.г.}} / C_{\text{ф.г.}} \cdot 100,$$

где: $M_{\text{ф.г.}}$ – эквивалентная масса функциональных групп

$C_{\text{ф.г.}}$ – концентрация функциональных групп в полимере.

Среднемассовую функциональность определяют методом, основанным на установлении геля-точки при взаимодействии олигомера с полифункциональным агентом, функциональность которого известна.

Для определения РТФ используют жидкостную хроматографию. Носитель должен быть активен по отношению к функциональным группам и не активен к олигомерной цепи.

Функциональность жидких каучуков зависит от метода получения. Наиболее однородными по РТФ являются олигомеры, полученные радикальной полимеризацией с применением азодинитрильных инициаторов (содержание монофункциональных фракций 1-6%). Олигомеры каталитической полимеризации содержат до 30% монофункциональных фракций и, как следствие, обладают меньшей вязкостью. Олигомеры, синтезированные радикальной полимеризацией с применением пероксидных инициаторов, характеризуются дисперсностью по функциональности (содержание монофункциональных фракций до 20%) и молекулярной массе. Деструкционный метод (под действием озона) получения приводит к олигомерам, молекулярные пара-

метры которых близки молекулярным параметрам жидких каучуков, синтезированных в присутствии пероксидных инициаторов.

6.7 Реологические свойства жидких каучуков

Реологические свойства жидких каучуков определяются, прежде всего, химической природой основной цепи. При равной молекулярной массе вязкость каучуков возрастает в ряду: олигобутадиен < олигоизопрен < олигобутадиенакрилонитрил < олигоизобутилен.

Огромное влияние на вязкость жидких каучуков оказывает химическая природа концевых функциональных групп. Полярные группы способствуют ассоциации олигомерных молекул.

В зависимости от природы концевых функциональных групп вязкость жидких каучуков может изменяться на порядок и более. Например, вязкость олигомера ($M_n=3000-4000$) с концевыми гидроксильными группами в зависимости от механизма синтеза колеблется в пределах 3-10 Па·с, а эпоксид- и акрилатуретановыми группами - 90 Па·с.

С уменьшением молекулярной массы вязкость возрастает, что связано с увеличением концентрации концевых функциональных групп и увеличением степени ассоциации олигомерных молекул.

6.8 Особенности технологии жидких каучуков

Для получения жидких каучуков используется такое же оборудование, как и при получении их высокомолекулярных аналогов. Синтез осуществляют как по периодической схеме в одном полимеризаторе, так и по непрерывной схеме в каскаде из нескольких полимеризаторов.

При получении жидких каучуков методом радикальной полимеризации для получения узкого ММР используют дробную подачу инициатора. Однако стадии отмывки, выделения,

дегазации и сушки имеют специфические отличия. Особенности физического состояния жидких каучуков не позволяют применять на этих стадиях оборудование, используемое для высокомолекулярных каучуков. При отмывке жидких углеводородных каучуков от продуктов разрушения катализатора или неразложившегося инициатора возможно образование стойких эмульсий, разделение которых требует специальных методов.

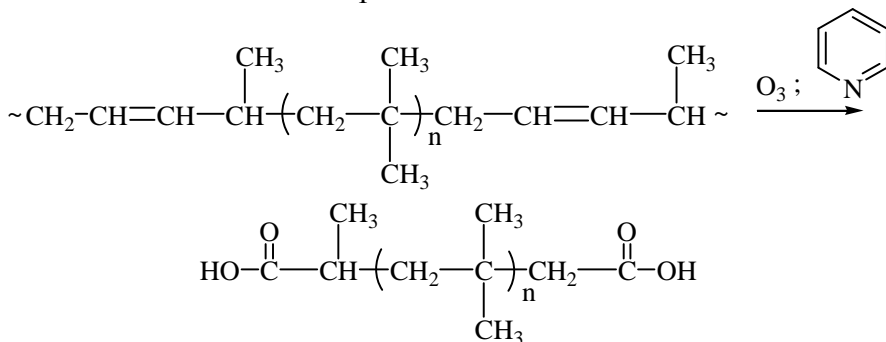
Жидкие каучуки, получаемые полимеризацией в растворе, могут выделять из раствора в тонкопленочных роторных испарителях.

Лабораторная работа 8

Получение жидкого изобутиленового каучука

Цель работы: озонолитической деструкцией бутилкаучука (сополимера изобутилена с изопреном или пипериленом) в растворе получить функционализированный олигоизобутилен и определить его характеристики.

Реакция озонлиза протекает по схеме :



Реактивы:

- 1) каучук БК - 10 г;
- 2) пиридин - 2 г;
- 3) хлороформ - 500 см³;
- 4) 0,1 N раствор NaOH в спирте - 100 см³;
- 5) фенолфталеин.

Приборы и оборудование: установка для получения озона (озонатор), реактор для озонирования объемом 500 см^3 , круглодонная колба объемом 500 см^3 , пять плоскодонных колб объемом 500 см^3 , пипетка объемом 5 см^3 , цилиндр мерный емкостью 25 см^3 , бюретка объемом 25 см^3 , роторный вакуум-испаритель.

Порядок проведения работы:

1. Приготовить раствор каучука.
2. Провести озонирование раствора каучука с контролем за ходом реакции.
3. Отогнуть растворитель и выделить продукт реакции.
4. Записать ИК-спектр исходного высокомолекулярного каучука и жидкого каучука.
6. Построить кинетическую кривую накопления карбоксильных групп в ходе реакции.

Установка для получения озона и общая методика озонирования

Для получения озона и проведения реакций озонолиза применяется следующая установка (рис. 5.1).

Все соединения делаются на шлифах или с помощью поливинилхлоридных трубок. Для смазки шлифов применяется графитовая смазка.

Кислород, поступающий из баллона, пропускают через две осушительные колонки (2), наполненные хлоридом кальция или его смесью с патронной известью.

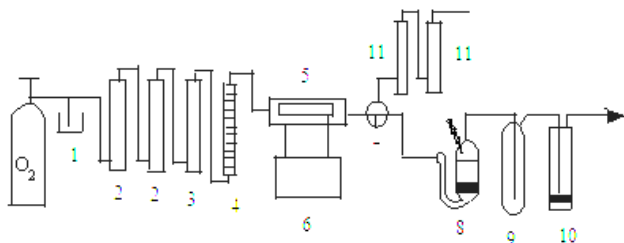


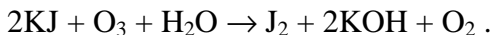
Рис. 5.1. Схема установки для озонирования: 1– предохранитель избыточного давления; 2, 3– осушительные колонки; 4– ротаметр; 5– разрядная трубка; 6– высоковольтный трансформатор ($U=8-12$ кВ); 7– трехходовой кран; 8– реактор для озонирования; 9– ловушка; 10– промывная склянка с КJ; 11-колонки для разложения озона

Предохранитель избыточного давления (1) заполняется ртутью на 3 – 4 см по высоте. Наполненная стекляннной ватой осушительная колонка (3) предохраняет кислород от захвата пылеобразного осушителя. Ротаметр (4) позволяет контролировать расход озонокислородной смеси. Проходя через разрядную трубку 5, подключенную к высоковольтному трансформатору (6), часть (1–5%) кислорода превращается в озон. Трехходовой кран (7) позволяет направлять озонокислородную смесь в атмосферу через вытяжной шкаф или реактор (8). Перед выбросом в атмосферу озон разрушают в осушительных колонках (11), направленных керамическими или стеклянными осколками, смоченными 5% раствором едкого натра.

В простейшем случае в качестве реактора для озонирования может служить двух- или трехгорлая колба с термометром, барботером и газоотводной трубкой. Для лучшего диспергирования озона и перемешивания реакционной смеси рекомендуется использовать U-образный реактор с пористым дном. Ловушка (9), охлаждаемая смесью сухого льда и ацетона (или NaCl и

льда), необходима для улавливания легколетучих продуктов озonoлиза, уносимых током кислорода из реактора.

Промывная склянка (10), заполненная 5 % раствором йодида калия, необходима для поглощения непрореагировавшего озона и для контроля за окончанием реакции озонирования (по началу выделения йода или по выделению его расчетного количества):





Внимание! Прежде чем приступить к выполнению задания, необходимо ознакомиться с мерами безопасности при работе на установке для получения озона.

Методика работы

10 г бутилкаучука растворяют в 300 см³ хлороформа в круглодонной колбе объемом 500 см³. Реактор 8 (рис. 5.1) подключают к установке для озонирования, устанавливают требуемый расход газовой смеси и заливают раствор каучука в реактор, добавляют в раствор каучука 2 г пиридина и включают трансформатор (6). Озонирование ведут при 20 °С. Контроль за ходом реакции ведут путем отбора проб и определения в них карбоксильных групп. Для этого пипеткой отбирают 5 см³ раствора. Пробы отбирают при достижении степени озonoлиза каучука 25, 50, 75 и 100 %. Пробу переносят в плоскодонную колбу объемом 50 см³, добавляют 10 см³ хлороформа, 2-3 капли фенолфталеина и титруют 0,1 N спиртовым раствором щелочи до слабо-розовой окраски. Затем колбу с раствором нагревают с обратным холодильником на водяной бане при 60 – 70 °С в течение 60 - 80 мин и вновь титруют раствором щелочи до слабо-розовой окраски. Результаты измерений заносят в табл. 5.1.

(Внимание! Пробы отбирать в объёме реактора без газовых пузырьков. Работать в защитных очках и перчатках!).

№ пробы	Степень озонолиза, %	Время озонолиза, мин	Кол-во щелочи, пошедшей на 1-е титрование	Кол-во щелочи, пошедшей на 2-е титрование	Содержание групп  до термообработки, % масс.	Содержание групп  после термообработки, % масс.

Время, необходимое для достижения необходимой степени озонолиза, определяют по формуле

$$t_{oz} = \frac{m_k \cdot X_{oz}}{M_k \cdot Q_{oz} \cdot 100}, \text{ мин}, \quad (8.1)$$

где m_k - масса навески каучука, г; M_k - молекулярная масса мономерного звена каучука; X_{oz} - степень озонолиза (25, 50, 75 и 100 %); Q_{oz} - производительность озонатора, моль O_3 /мин.

Содержание карбоксильных групп в олигомере определяют по формуле

$$C_{COOH} = \frac{(V_2 - V_1) \cdot F \cdot 0,0045}{m_{np}} \cdot 100, \text{ \% масс.}, \quad (8.2)$$

где V_2 – количество 0,1 N раствора NaOH, израсходованного на титрование контрольной пробы; V_1 - количество 0,1 N раствора NaOH, израсходованного на титрование контрольной пробы; F - поправочный коэффициент к 0,1 N раствору NaOH; 0,0045 - содержание карбоксильных групп, соответствующее 1 см³ 0,1 N р-ру NaOH; m_{np} - масса каучука в пробе, которая определяется по формуле

$$m_{np} = \frac{V_{np} \cdot m_r}{V_{p.c.}}, \text{ г}, \quad (8.3)$$

где V_{np} - объём отобранной пробы, см³; m_k - масса каучука в реакционной смеси, г; $V_{p.c.}$ - объём реакционной смеси, мл.

Среднечисловую молекулярную массу находят по уравнению

$$M_n = 100 \cdot Z \cdot \frac{M_{\phi.г.}}{C_{\phi.г.}}, \text{ г/моль,}$$

где Z - число концевых групп в макромолекуле ($Z=1$); $M_{\phi.г.}$ - молекулярная масса концевой функциональной группы; $C_{\phi.г.}$ - экспериментально найденное содержание концевых функциональных групп.

По табличным данным строят кинетическую кривую накопления карбоксильных групп в синтезируемом жидком изобутиленовом каучуке в координатах $C(O)OH - t_{O_3}$ (X_{O_3}). Снимают и сравнивают ИК-спектры исходного и жидкого каучука

ММР синтезированного функционального жидкого изобутиленового каучука определяют на жидкостном гель-хроматографе.

Меры безопасности при работе на установке для получения озона

Работа на установке является взрыво-, пожаро- и электроопасной. Кроме того, озон является токсичным веществом – класс опасности 1-й, ПДК 0,1 мг/м³. Раздражение слизистых оболочек глаз и горла наблюдается при концентрации 0,2 – 1 мг/м³. При концентрации 3 – 4 мг/м³ воздействие озона в течение 0,5 – 1,5 часа вызывает раздражение верхних дыхательных путей, сухость во рту, неспособность сосредоточиться и думать, изменение вкусовых ощущений, боли в груди. При концентрации 2 – 20 мг/м³ возможен кашель, головная боль, резкий упадок сердечной деятельности. При концентрации озона 15 – 20 мг/м³ быстро развивается отек легких.

При появлении запаха озона необходимо немедленно отключить установку и проветрить помещение.

При отравлении озоном пострадавшего необходимо вынести на свежий воздух, обеспечить полный покой, тепло, ингаля-

цию 75 – 80 % кислорода. По показаниям пострадавший может принять внутрь 20 мл 40 % CaCl_2 и сердечные средства.

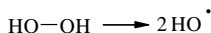
Необходимо помнить о наличии на озонаторе напряжения до 10 КВ. При использовании растворителей необходимо соблюдать требования по безопасной работе с легковоспламеняющимися жидкостями.

Лабораторная работа 9

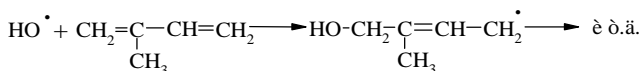
Синтез олигоизопреنديола – жидкого каучука с концевыми гидроксильными группами

Олигоизопреنديол является одним из представителей жидких каучуков (реакционноспособных олигомеров), содержащих концевые гидроксильные группы. Синтез олигоизопреنديола осуществляется путем использования бифункционального инициатора, в качестве которого используется пероксид водорода (H_2O_2). Реакционный процесс включает следующие стадии:

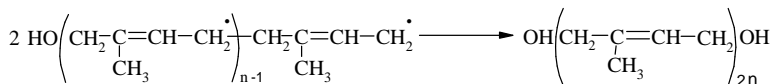
- 1) инициирование:



- 2) рост цепи:



- 3) обрыв материальной цепи осуществляется в результате переноса цепи или рекомбинации:



Цель работы: ознакомление с технологией полимеризации изопрена в присутствии инициатора радикальной природы при повышенном давлении, синтез олигоизопреنديола, его вы-

деление, оценка влияния концентрации пероксида водорода на молекулярную массу образующегося полимера.

Реактивы:

- 1) изопрен, $T_{\text{пл.}} = -145\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{кип.}} = 34,1\text{ }^{\circ}\text{C}$, $d = 0,6809$;
- 2) пропиловый спирт, $T_{\text{пл.}} = -126,2\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{кип.}} = 97,2\text{ }^{\circ}\text{C}$, $d = 0,8044$;
- 3) 30 % раствор пероксида водорода;
- 4) 2 N водный раствор КОН;
- 5) вода дистиллированная.

Посуда и оборудование:

Ампулы металлические из нержавеющей стали объемом 100 мл с герметичной крышкой; термостат с автоматическим регулированием температуры в интервале $100 \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$; мерные цилиндры на 25 мл (2 шт.); делительная воронка (1 шт.); установка для вакуумной дегазации олигомера; установка для перегонки изопрена.

Выполнение работы

Перед полимеризацией изопрен очищают от примесей и ингибитора перегонкой. Прибор для перегонки изопрена состоит из круглодонной колбы емкостью 250 мл, елочного дефлегматора, прямого холодильника с аллонжем и приемника. Колбу с изопреном, заполненную на $2/3$ объема, присоединяют к прибору. В колбу помещают 3-5 кусочков пористого фарфора для создания центров кипения. Нагревают колбу на водяной бане с помощью горячей воды, температура в бане не должна быть выше $45\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Внимание!!! Не допускается нагревание на электроплитках, в том числе и закрытых во избежание взрыва.

Первая порция перегнанного изопрена сливается в слив органических отходов, для полимеризации отбирается фракция, кипящая при $34,5 \pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Перегнанный изопрен хранится при охлаждении до использования. Продолжительность его хранения не должна превышать 6 часов. Перегонку ведут в вытяжном шкафу, в котором не допускается наличие включенных электроприборов и открытого огня.

Полимеризацию изопрена проводят при трех различных концентрациях пероксида водорода.

В чистые и сухие ампулы из нержавеющей стали загружают необходимое количество пропилового спирта (по объему), затем подают рассчитанное количество изопрена и пероксида водорода. Объемы исходных реагентов представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2

Объемы исходных реагентов

Реагенты	Объем, мл		
	1	2	3
Изопрен	25	25	25
Пропиловый спирт (изопропиловый спирт)	40	38,5	35
30 % раствор пероксида водорода	2	3,5	5

Внимание!!! Не допускается попадание пероксида водорода на открытые участки тела, загрузка ведется в защитных очках.

Заполненную ампулу закрывают крышкой с фторопластовой прокладкой и плотно завинчивают с помощью гаечного ключа.

Герметизированные ампулы помещают в нагретый до заданной температуры термостат, заполненный маслом, закрывают крышкой, устанавливают защитный экран и включают обогрев. Температура полимеризации 100 ± 2 °С, поддерживается с помощью реле. Время полимеризации 6 часов. По завершении полимеризации отключают обогрев, охлаждают ампулы до комнатной температуры и вскрывают с помощью гаечного ключа в вытяжном шкафу.

Содержимое ампулы выливают в делительную воронку и отмывают дистиллированной водой от пропилового спирта, сливая нижний водный слой в слив органических продуктов. За-

тем отмывают олигоизопрендиол от пероксида водорода горячим раствором КОН (5-7 мл), после чего вновь промывают продукт дистиллированной водой до нейтральной реакции. Затем олигоизопрендиол сушат в вакууме до постоянной массы при 50 ± 5 °С. В полученном олигоизопрендиоле определяют содержание гидроксильных групп методом ацетилирования (фталирования) или методом ИК-спектроскопии. Для этого готовят раствор олигоизопрендиола в толуоле или CCl_4 с концентрацией 50 г/л и определяют молекулярную массу с использованием заранее полученного калибровочного графика.

По полученным данным оценивают влияние соотношения компонентов, температуры и продолжительности процесса на выход и ММ олигоизопрендиола.

Определение содержания гидроксильных групп в олигоизопрендиоле методом ацетилирования (фталирования)

Метод основан на способности гидроксилсодержащих соединений взаимодействовать с уксусным (фталевым) ангидридом с образованием сложного эфира. Для ацетилирования (фталирования) применяют смесь уксусного (фталевого) ангидрида и пиридина. Пиридин связывает выделяющуюся уксусную (фталевою) кислоту и устраняет возможность гидролиза образующегося сложного эфира. Реакция описывается следующей схемой:



Соль пиридина устойчива в безводной среде и разлагается при добавлении воды. Выделившуюся уксусную (фталевою) кислоту оттитровывают щелочью.

Реактивы: ацетилирующая (фталирующая) смесь, готовится за 0,5 часа до использования смешением 1,2 мл безводного уксусного (фталевого) ангидрида с 8,8 мл осушенного пиридина; 0,5 N раствор NaOH; 1 % спиртовой раствор фенолфтаleinea.

Посуда и оборудование: колбы конические на 250 мл; обратный холодильник (1 шт.); трубки с хлористым кальцием; пипетка емкостью на 20 мл; мерный цилиндр на 50 мл; микробюретка; делительная воронка на 200 мл.

Методика проведения анализа

В колбу помещают навеску 0,2-0,5 г (в зависимости от содержания гидроксильных групп) олигоизопрендиола, взвешенную с точностью до 0,002 г, затем добавляют пипеткой 20 мл осушенного толуола, растворяют олигоизопрендиол и также пипеткой вводят 20 мл ацетилирующей (фталирующей) смеси. К колбе присоединяют закрытый сверху хлоркальциевой трубкой холодильник и нагревают на кипящей водяной бане в течение 1,5-2 часов. После охлаждения в колбу через холодильник добавляют 50 мл дистиллированной воды для гидролиза уксусного (фталевого) ангидрида и соли пиридина. Затем смесь выдерживают при комнатной температуре в течение 2-3 часов или нагревают на водяной бане 20 минут. Охлажденную смесь выливают в делительную воронку, дают отстояться и сливают нижний слой в колбу для титрования. После этого водную вытяжку титруют щелочью в присутствии фенолфталеина до появления розового окрашивания.

Анализируют три пробы, из них - две с навесками олигоизопрендиола и одну контрольную пробу. Концентрацию гидроксильных групп (С, %) рассчитывают по формуле:

$$C, \% = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,0085 \cdot 100}{g}, \quad (9.1)$$

где V_1 -объем 0,5 N раствора NaOH, пошедший на титрование контрольной пробы, мл; V_2 -объем 0,5 N раствора NaOH, пошедшее на титрование рабочей пробы, мл; F-поправочный коэффициент 0,5 N раствора NaOH; 0,0085-количество OH-групп, соответствующее 1 мл 0,5 N раствора NaOH, г; g-навеска олигоизопрендиола, г.

По данным анализа концевых групп среднечисловую молекулярную массу олигомера определяют из соотношения:

$$\overline{M}_n, \text{ г-моль} - X \cdot Y$$

$$100 \text{ г} - C, \text{ г}$$

откуда молекулярная масса находится по формуле

$$\overline{M}_n = 100 \cdot X \cdot Y / C, \quad (9.2)$$

где X-число концевых гидроксильных групп, приходящих-ся на макромолекулу (в случае олигоизопрендиола 2), Y-молекулярная масса концевой группы (для ОН группы составляет 17), C-концентрация гидроксильных групп, определенная одним из использованных методов, %

Техника безопасности

Изопрен – бесцветная легковоспламеняющаяся жидкость. При хранении изопрен легко окисляется, образуя взрывоопасные пероксиды и полимеризуется. Поэтому его хранят в присутствии ингибиторов (например, гидрохинона). Перед использованием изопрен освобождают от ингибиторов ректификацией. В высоких концентрациях действует как наркотик, угнетает кровообразование, в малых концентрациях раздражает слизистые оболочки ПДК=0,04 мг/л. Работы проводить под тягой, не допускать контакта с кожей.

Пропиловый спирт – растворитель, вызывающий отравления с преобладающим наркотическим действием.

Пероксид водорода – взрыв пероксидных соединений может быть вызван трением, нагревом, нельзя хранить пероксиды в склянках с притертыми пробками. Обязательно применение защитного щитка, резиновых перчаток.

Лабораторная работа 10

Получение жидкого тиокола и герметиков на его основе

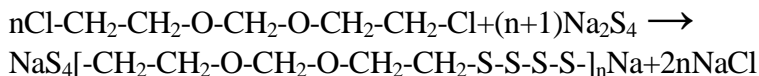
Полисульфидные эластомеры, называемые тиоколами, представляют собой каучуки, полимерная цепь которых содержит значительное количество атомов серы. В зависимости от величины молекулярной массы получают жидкие и твердые тиоколы. Жидкие тиоколы реакционноспособны за счет концевых меркаптановых (SH) групп. Путем взаимодействия различных

вулканизирующих агентов с концевыми SH-группами осуществляется отверждение жидких тиоколов.

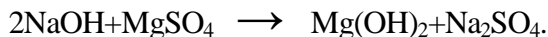
Единственным промышленным способом получения жидких тиоколов является восстановительное расщепление высокомолекулярных полисульфидов сульфгидратом натрия в присутствии сульфита натрия. Процесс состоит из нескольких стадий.

1. Поликонденсация

Проводится поликонденсация органического дигалоидпроизводного и ди- или полисульфида натрия, в результате чего получается высокомолекулярный продукт:



В качестве диспергатора используют $\text{Mg}(\text{OH})_2$, получаемый непосредственно в реакционной массе, путем взаимодействия гидроксида натрия и сульфата магния согласно следующей схеме:



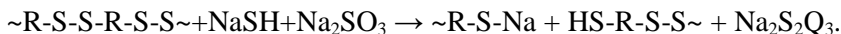
Для получения дисульфидного полимера при синтезе применяют дисульфид натрия или десульфидируют дисперсию тетрасульфидного полимера едким натром, сульфидом или сульфитом натрия:



2. Расщепление высокомолекулярного полимера и получение жидкого тиокола

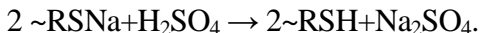
Полимер, полученный на первой стадии процесса, после отмытки водой от избыточного количества дисульфида натрия

и хлорида натрия подвергается восстановительному расщеплению:



3. Коагуляция жидкого тиокола и получение концевых меркаптановых групп

Коагуляцию жидкого тиокола (разрушением диспергатора $Mg(OH)_2$) и перевод концевых меркаптидных групп в меркаптановые производится путем подкисления 20 %-ной серной кислотой



4. Отмывка и сушка полимера

Полимер отмывается водой до $pH=7,0$ и высушивается в вакууме при нагревании.

Цель работы: синтез жидкого тиокола и получение вулканизатов на его основе.

Реактивы:

1) 1,2-дихлорэтан ($ClCH_2CH_2Cl$), $T_{пл}=-42^\circ C$, $T_{кип}=83,7^\circ C$, $d^{17}=1,2576$;

2) 1,2,3-трихлорпропан $ClCH_2CH(Cl)CH_2Cl$ (1,2,3-ТХР), $T_{пл}=-17,7^\circ C$, $T_{кип.}=156-158^\circ C$, $d^{15}=1,417$;

3) 1,2-дихлорэтиловый эфир (хлорекс) $ClCH_2CH_2OCH_2CH_2Cl$, $d=1,22$;

4) 1,2-дихлордиэтилформаль (formal1)

$ClCH_2CH_2OCH_2OCH_2CH_2Cl$, $d=0,872$, $T_{кип.}=41-42^\circ C$;

5) тетрасульфид натрия Na_2S_4 ;

6) диспергатор - продукт взаимодействия $NaOH$ и $MgSO_4$;

7) гидросульфид натрия $NaSH$ и сульфит натрия Na_2SO_3 (расщепляющие агенты);

8) едкий натр $NaOH$, 40 %-й водный раствор.

Посуда и оборудование: четырехгорлая колба; мешалка; термометр; обратный холодильник; водяная баня; капельная воронка; химический стакан; резиновый шланг.

Синтез тетрасульфида натрия

В фарфоровую чашку наливают 60 мл воды и, нагревая ее до кипения, осторожно прибавляют 25 г едкого натра. В приготовленный раствор вводят 36 г. серы (110 % от рассчитанного количества), перемешивая стеклянной палочкой. Кипение не должно быть интенсивным во избежание заметного упаривания воды. Получают раствор бурого цвета, который по охлаждению фильтруют.

Синтез следует проводить осторожно, не допуская разбрызгивания раствора, обязательно в очках или защитной маске.

Методика проведения процесса

В четырехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещают рассчитанное количество раствора тетрасульфида натрия, включают мешалку, обогрев водяной баней и повышают температуру раствора до 65 °С. Затем заливают раствор едкого натра и через капельную воронку прикапывают в течение 30 минут раствор сульфата магния, постепенно поднимая температуру до 80 °С.

Дихлорид или смесь мономеров помещают в капельную воронку и при температуре 80 °С и интенсивно работающей мешалке прикапывают к содержимому колбы в течение 10-20 минут. При этом следят за тем, чтобы температура реакционной системы не превышала 90 °С. По окончании прикапывания смесь выдерживают при работающей мешалке и температуре 90 °С в течение 1 часа. В горячий раствор добавляют 40%-й водный раствор NaOH и выдерживают 1 час при 90 °С.

Полученную реакционную массу выливают в химический стакан, наполненный водой, и затем многократно отмывают водой методом декантации (сливая в канализацию с помощью шланга верхний окрашенный водный слой) до тех пор, пока верхний водный слой не станет бесцветным. Обычно при хорошем отстаивании дисперсии полимера для этого необходимо 6-7 ОТМЫВОК.

Отмытую дисперсию помещают в ту же колбу, где производилась реакция поликонденсации. Затем при работающей мешалке дисперсию нагревают на водяной бане до 65 °С. Для проведения восстановительного расщепления высокомолекулярного тиокола и получения жидкого тиокола через освобожденное горло в колбу вносят необходимое количество порошкообразного сульфита натрия (Na_2SO_3). Смесь перемешивают и нагревают до 80 °С, затем через капельную или обычную воронку в колбу добавляют рассчитанное количество раствора гидросульфида натрия. Содержимое колбы выдерживают при 80-85 °С в течение 15 мин, после чего дисперсию жидкого каучука перемещают в химический стакан, и полимер коагулируют, введением 20%-ного раствора серной кислоты до pH=4-5.

Высаженный полимер с помощью деревянной лопатки переносят в химический стакан и многократно промывают холодной водой. Промытый полимер переносят в колбу роторно-пленочного испарителя или колбу с мешалкой и подвергают высушиванию в вакууме при температуре около 80 °С. В начале сушки возможно сильное вспенивание полимера, поэтому температуру следует повышать только после того, как окончится вспенивание полимера без нагревания.

Определяют молекулярную массу полимера по содержанию концевых HS-группам и вулканизуют его взаимодействием с неорганическими окислителями.

Примеры расчета необходимых количеств реагентов

1. Мономеры

Мономеры применяют индивидуально кроме 1,2,3-трихлорпропана (1,2,3-ТХР) или в смеси с 1,2-дихлордиэтилформалем (formal1). Количество 1,2,3-ТХР обычно изменяют от 0,5 до 2,0 % мол. от суммы мономеров.

Например, при мольном соотношении [formal1]:[1,2,3-ТХР]=98:2 рассчитывают «условный моль» в соответствии с таблицей 5.3 и затем рассчитывают необходимые количества мономеров.

Таблица 5.3

Расчет «условного моля»

Мономер	Молекулярная масса	Вклад мономера в «условный моль»
1,2-дихлордиэтилформаль	173,4	$0,98 \cdot 173,4 + 169,93$
1,2,3-трихлорпропан	147,5	$0,02 \cdot 147,5 = 2,95$
Условный моль		172,88

Если суммарное количество мономеров составляет 20 г, то количества индивидуальных мономеров рассчитывают следующим образом:

$$formall = \frac{20 \cdot 169,93}{172,88} = 19,66 \text{ г};$$

$$1,2,3 - \text{ТХР} = \frac{20 \cdot 2,95}{172,88} = 0,34 \text{ г};$$

В таблице 5.4 приведены наиболее распространенные соотношения мономеров при синтезе полисульфидного полимера.

Таблица 5.4

Соотношения мономеров при синтезе полисульфидных полимеров

2. Дисульфид натрия и диспергатор

Мономер	Количество, % моль					
1,2-дихлордиэтилформаль	98	99	84,5	74,5	84,5	74,5
Дихлорэтан	-	-	15	25	-	25
Хлорекс	-	-	-	-	15	-
Трихлорпропан	2	1	0,5	0,5	1,5	0,5

Прежде чем рассчитать необходимое количество раствора дисульфида натрия, необходимо уточнить у учебного персонала его концентрацию в растворе.

Молярное соотношение [мономеры]:[дисульфид натрия] обычно составляет 1:1,5.

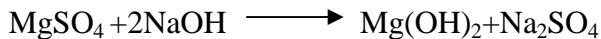
Если применяют, например, 20 г мономеров с «условным молем» 172,88, то необходимое количество дисульфида натрия (G_1) равно:

$$G_1 = 1,5 \cdot \frac{20}{172,88} = 0,17 \text{ г};$$

или с учетом концентрации раствора (например, при концентрации 2,5 моль/л) объем Na_2S_2 (V_1) равен:

$$V_1 = \frac{20 \cdot 1,5 \cdot 1000}{172,88 \cdot 2,5} = 69,41 \text{ мл};$$

Количества NaOH и MgSO_4 рассчитывают по уравнению реакции:



Молекулярные массы продуктов:

MgSO_4 -120,3

NaOH -40

Mg(OH)_2 -58,3.

Количество Mg(OH)_2 обычно равно 6% мас. от общей массы мономеров. Если используется 20 г мономеров, то необходимое количество диспергатора (G_2) равно:

$$G_2 = \frac{20 \cdot 6}{100} = 1,2 \text{ г};$$

Тогда для его получения необходимо: сульфата магния

$$G_3 = \frac{120,3 \cdot 1,2}{58,3} = 2,48 \text{ г};$$

или с учетом концентрации раствора (~250 г/л):

$$V_2 = \frac{1000 \cdot 120,3 \cdot 1,2}{58,3 \cdot 250} = 9,9 \text{ мл},$$

едкого натра

$$G_4 = \frac{80 \cdot 1,2}{58,3} = 1,64 \text{ г};$$

или с учетом концентрации раствора (~500 г/л):

$$V_3 = \frac{1000 \cdot 80 \cdot 1,2}{500 \cdot 58,3} = 3,29 \text{ мл}.$$

3. Расщепляющие агенты

Количеством расщепляющего агента (NaSH) можно регулировать величину молекулярной массы жидкого толуола. Обычно количество NaSH варьируют в пределах 4-5 г на 100 г мономеров. Наиболее оптимально 4,5 г NaSH на 100 г мономеров (расщепление 4,5/100).

Если применяют 20 г мономеров, то для расщепления 4,5/100 необходимо NaSH (G_5):

$$G_5 = \frac{4,5 \cdot 20}{100} = 0,9 \text{ г};$$

или с учетом концентрации раствора NaSH (~30% мас.):

$$V_4 = \frac{4,5 \cdot 20 \cdot 100}{100 \cdot 30} = 3,0 \text{ мл}.$$

Количество сульфита натрия обычно составляет 4 моль на 1 моль NaSH, т.е. необходимое количество Na_2SO_3 равно:

$$G_6 = \frac{4,5 \cdot 20 \cdot 4 \cdot 127}{100 \cdot 56} = 8,16 \text{ г},$$

где 56 и 127 молекулярные массы NaSH и Na_2SO_3 , соответственно.

Определение молекулярной массы тиокола

Метод основан на взаимодействии концевых меркаптановых групп со слабым раствором йода, избыток которого определяется титрованием.

Посуда и реактивы:

- 1) колбы конические с притертыми пробками на 150-200 мл;
- 2) толуол химически чистый;
- 3) 0,01 N раствор йода;
- 4) 0,01 N тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

Методика проведения анализа

Навеску тиокола (0,1 г) помещают в предварительно взвешенную с точностью до 0,0001 г коническую колбу с притертой пробкой. Затем навеску, взвешенную в колбе с точностью до 0,0001 г, растворяют в 50 мл толуола. После полного растворения тиокола, в колбу добавляют 35-40 мл 0,01 N раствора йода. Содержимое колбы **энергично встряхивают** (очень важно!) в течение 3-5 мин. Избыток йода оттитровывают 0,01 N раствором тиосульфата натрия. Одновременно проводят контрольное титрование йода в толуоле.

Расчет молекулярной массы тиокола проводят по формуле:

$$\text{ММ} = \frac{g \cdot 254}{(a - b) \cdot F \cdot 0,00127} = \frac{g \cdot 200000}{(a - b) \cdot f} \quad (10.1)$$

где g - навеска тиокола, г; a - количество 0,01 N раствора тиосульфата натрия, пошедшее на контрольное титрование, мл; b - количество 0,01 N раствора тиосульфата натрия, пошедшее на титрование навески тиокола, мл; F - фактор 0,01 N раствора тиосульфата натрия (уточнить у лаборантов, обычно составляет 1,0); 254 - молекулярная масса йода, 0,00127 - количество йода, соответствующее 1 мл 0,01 N раствора тиосульфата натрия, г.

Вулканизация жидкого тиокола

Герметики на основе жидкого тиокола предназначены для герметизации болтовых, заклепочных и других металлических соединений, соприкасающихся с воздухом и топливом. Превращение жидкого тиокола в резиноподобное твердое состояние осуществляется путем окисления концевых меркаптановых групп при помощи различных окислителей, например диок-

сидов свинца и марганца, бихромата натрия, органических гидропероксидов. При этом происходит процесс сшивания отдельных молекул с образованием дисульфидных мостиков, в результате чего полимер приобретает сетчатую структуру. В качестве наполнителей чаще всего применяют титановые белила, техуглерод. Ускорителем вулканизации является дифенилгуанидин.

Герметики на основе жидкого тиокола предназначены для герметизации болтовых, заклепочных и других металлических соединений, соприкасающихся с воздухом и топливом. Превращение жидкого тиокола в резиноподобное твердое состояние осуществляется путем окисления концевых меркаптановых групп при помощи различных окислителей, например диоксидов свинца и марганца, бихромата натрия, органических гидропероксидов. При этом происходит процесс сшивания отдельных молекул с образованием дисульфидных мостиков, в результате чего полимер приобретает сетчатую структуру. В качестве наполнителей чаще всего применяют титановые белила, техуглерод. Ускорителем вулканизации является дифенилгуанидин.

В таблице 5.5 приведен один из составов смеси для вулканизации.

Таблица 5.5

Состав смеси для вулканизации

Компонент	Количество, мас.ч
Тиokol жидкий	100
Тех.углерод К-324	30,0
Дифенилгуанидин	0,4
Бихромат натрия (67%-ый водный раствор)	4,0

Все ингредиенты взвешивают на аналитических весах.

Смешение тиокола с ингредиентами производят в керамической ступке. Порядок подачи компонентов следующий: тиokol, техуглерод частями (в 4 приема), дифенилгуанидин, бихромат натрия.

Смешение жидкого тиокола с наполнителями и ускорителем производят до равномерного распределения ускорителя в тиоколе. Равномерность перемешивания определяют визуально по отсутствию видимых крупинок ускорителей при нанесении тонкого слоя герметика на стеклянную пластинку.

Изготовленную пасту наносят шпателем на стеклянную пластинку, предварительно смазанную парафином, в виде слоя толщиной 2 мм по специальному шаблону. Затем определяют время исчезновения липкости контактом стеклянной палочки с поверхностью замазки. После исчезновения липкости вулканизаты нагревают в термостате при температуре 85 °С в течение 4 часов.

Техника безопасности при синтезе жидких тиоколов

Работа по синтезу тиоколов является взрыво- и пожароопасной. Кроме того, в работе используется ряд неорганических и серосодержащих веществ, обладающих токсическими и раздражающими свойствами. Это 1,2-дихлордиэтилформаль, 1,2,3-трихлорпропан, полисульфид натрия, сульфогидрат натрия.

Все они угнетающе действуют на нервную систему, дыхательные пути, слизистые оболочки.

Трихлорпропан – наркотик, действует токсически на обмен веществ и внутренние органы, особенно на печень. Иногда вызывает дерматиты, экземы. ПДК=0,02 мг/л.

Полисульфид натрия и сульфогидрат натрия на воздухе легко гидролизуются с выделением сероводорода, который может быть источником отравления.

Кроме того, при гидролизе сульфогидрата натрия образуется едкий натр, который является причиной раздражения кожи.

Все работы проводятся только в вытяжном шкафу.

Запрещается!

1. Оставлять установку без присмотра.
2. Находиться в лаборатории одному.
3. Работать при отключенной вентиляции.

ВОПРОСЫ К КОЛЛОКВИУМАМ

Коллоквиум 1. Классификация каучуков по группам и способам получения. Основные производители синтетического каучука в России. Роль России в мировом объеме производства синтетического каучука. Влияние химической природы катализатора на структуру и технологические свойства эластомеров. Влияние технологических свойств каучуков на их пластичность и способность к последующей переработке.

Коллоквиум 2. Технология растворной полимеризации. Описать технологическую схему растворной полимеризации. Требования к сырью. Приготовление катализаторов, аппаратурное оформление полимеризации, решение проблемы теплосъема. Процессы дезактивации каталитически активных центров и введения антиоксидантов. Пароводная дегазация двухступенчатая и четырехступенчатая. Сушка каучуков с использованием червячно-отжимных агрегатов. Преимущества полимеризации в растворе.

Коллоквиум 3. Каучуки, получаемые путем растворной полимеризации. Получение СКИ-3 и СКИ-5. Технологическое оформление процесса. Получение модифицированных изопреновых каучуков. Бутадиеновые каучуки. Влияние природы катализатора на технологические свойства СКД. Технология получения СКД. Бутадиен-стирольные каучуки. Технологическое решение проблемы сближения относительных констант скорости реакции сополимеризации. Этилен-пропиленовые каучуки. Влияние природы третьего мономера на свойства СКЭПТ. Технология получения СКЭП и СКЭПТ в среде углеводородного растворителя и жидкого пропилена. Типы, свойства и области применения каучуков, получаемых растворной полимеризацией.

Коллоквиум 4. Технологическое оформление процесса получения бутилкаучука. Особенности технологии с использованием в качестве растворителя хлористого метила и изопентана. Катализаторы полимеризации, технологические подходы к увеличению активности катализатора и к ограничению доли реакций передачи цепи. Типы, свойства и области применения бутилкаучуков. Полиизобутилен. Технология производства, свойства и области применения высокомолекулярного и низкомолекулярного полиизобутилена.

Коллоквиум 5. Полимеризация в эмульсии. Технико-экономические показатели процесса. Основные и вспомогательные компоненты эмульсионной полимеризации. Механизм и топография процесса. Технологическое оформление эмульсионной полимеризации по стадиям. Дегазация и выделение каучука из латекса. Получение маслонаполненных каучуков. Получение бутадиенстирольных, нитрильных, акрилатных, хлоропреновых, винилпиридиновых и фторкаучуков. Особенности проведения технологических процессов. Типы, свойства и области применения каучуков, получаемых эмульсионной полимеризацией.

Коллоквиум 6. Синтетические латексы. Технология их получения. Физико-химические свойства латексов, их агрегативная устойчивость. Способы концентрирования и агломерации латексов. Основные типы синтетических латексов. Получение искусственных латексов из неэмульсионных каучуков. Методы замены растворителя, технологические схемы и параметры получения латексов. Области применения синтетических и искусственных латексов.

Коллоквиум 7. Каучуки специального назначения. Полисульфидные каучуки. Строение полимерной цепи. Химизм отдельных стадий получения тиоколов (жидких и твердых). Способы отверждения жидких тиоколов. Силоксановые каучу-

ки. Особенности строения макромолекулярной цепи силиконовых каучуков. Химизм отдельных стадий процесса. Получение октаметилциклотетрасилоксана, основного мономера для получения полидиметилсилоксанов через стадии гидролиза и деполимеризации диметилдихлорсилана. Синтез высокомолекулярных и низкомолекулярных силиконовых каучуков с использованием катионного и анионного инициирования. Полиэфируретановые каучуки, химизм их получения, способы переработки. Термозластопласты. Технология получения уретановых каучуков. Типы, свойства и области применения каучуков специального назначения.

Коллоквиум 8. Химическая модификация полимеров. Химизм получения галогенированных бутилкаучуков, технология производства хлорбутилкаучука, влияние модификации на свойства эластомеров. Получение хлорсульфополиэтилена, технология производства, параметры основных стадий процесса.

Коллоквиум 9. Жидкие карбоцепные каучуки. Классификация жидких карбоцепных каучуков, методы их получения. Отличия в технологии получения жидких каучуков от их высокомолекулярных аналогов. Получение жидких каучуков с концевыми реакционноспособными группами, инициаторы и каталитические системы, используемые при получении этих каучуков. Деструкционный метод получения жидких каучуков с насыщенной структурой.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. Л.А. Аверко-Антонович, Химия и технология синтетического каучука: учеб. пособие для студентов вузов / Аверко-Антонович Л.А., Аверко-Антонович Ю.О., Давлетбаева И.М., Кирпичников П.А. – М. : Химия, КолосС. – 2008. – 357 с.
2. Киреев, В.В. Высокомолекулярные соединения / В.В. Киреев. – М.: Высш. шк. – 1992. – 512 с.
3. Рейхсфельд, В.О. Лабораторный практикум по синтетическим каучукам / В.О. Рейхсфельд, Л.Н. Еркова, В.Л. Рубан – Л.: Химия. – 1967. – 228 с.

Дополнительная

1. Шварц, М. Анионная полимеризация / М. Шварц. – М.: Химия, Пер. с англ. – 1971. – 669 с.
2. Долгоплоск, Б.А. Металлоорганический катализ в процессах полимеризации / Б.А. Долгоплоск, Е.И. Тинякова. – М.: Химия. – 1982. – 533 с.
3. Семчиков, Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: учебник для вузов / Ю.Д. Семчиков.-3-е изд., стер. – М. : Издательский центр «Академия». – 2006. – 368 с.
4. Торопцева, А.М. Лабораторный практикум по химии и технологии ВМС / А.М. Торопцева, К.В. Белгородская, В.М. Бондаренко.- Л. : Химия. – 1972. – 116 с.
5. Аверко-Антонович, Ю.О.Лабораторный практикум по химии и физике высокомолекулярных соединений: методические указания / Ю.О. Аверко-Антонович. – Казань: Казан. гос. технол. ун-т. – 2001. – 60 с.
6. Синтетический каучук / Под ред. Гармонова И.В. – 2-е изд. – Л.: Химия. – 1983. – 224 с.
7. Догадкин Б.А. Химия эластомеров / Догадкин Б.А., Донцов А.А., Шершнев В.А. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия. – 1981. – 376 с.