

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

Е.И. Григорьев, Е.Н. Черезова, С.Р. Егорова

ПРАКТИКУМ ПО ОБЩЕЙ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ
ПОЛИМЕРОВ.
Часть 1

Учебное пособие

Казань
КНИТУ
2011

УДК 541.64:66 (076.5)

Григорьев, Е.И.

Практикум по общей химической технологии полимеров. Часть 1: учебное пособие / Е.И. Григорьев, Е.Н. Черезова, С.Р. Егорова – Казань: Изд-во Казан. национального исслед. технол. ун-та, 2011. - 171 с.

ISBN 978-5-7882-1223-3

Даны рекомендации по выполнению лабораторных работ по дисциплинам "Общая химическая технология полимеров. Часть 1. Технология полимеров», приведены методики синтеза и анализа полимеров, получаемых методами полимеризации, поликонденсации, полимераналогичных превращений, макромолекулярных реакций в газовой фазе, растворе, суспензии и некоторые характерные промышленные технологические процессы – выделение, дегазация, очистка, стабилизация полимеров.

Учебное пособие предназначено для студентов, обучающихся по специальности 240501 «Химическая технология высокомолекулярных соединений» и бакалавров, обучающихся по направлению 240100 «Химическая технология».

Подготовлено при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Государственного контракта от 29 апреля 2011 г. № 14.740.11.0913 ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 г.г.

Подготовлено на кафедре технологии синтетического каучука.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Казанского национального исследовательского технологического университета

Рецензенты: профессор кафедры физической химии К(П)ФУ,

д.т.н. А.А. Ламберов

доцент кафедры безопасности жизнедеятельности

КГЭУ, к.т.н. Ю.А. Аверьянова

ISBN 978-5-7882-1223-3

© Е.И. Григорьев, Е.Н. Черезова,
С.Р. Егорова, 2011.

© Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2011

*Когда **исследователь** обнаруживает причину явления и предполагает условия, необходимые для его осуществления, тогда **правильность** своих умозаключений он **доказывает экспериментом**, воспроизводя условия, при которых, по его мнению, должно осуществляться данное явление*.*

Юстус Либих, основатель научной школы по органической химии, президент Баварской АН (1859), член-корреспондент Санкт-Петербургской Академии наук (1830).

*Проникая в глубокие тайны **материи** и постигая закономерности ее поведения, **наука** создает основы и самую возможность появления новых производственных процессов; это и является фундаментом новых взаимосвязей науки и производства, нового соотношения между ними, а, следовательно, и нового социального значения науки.*

В.А.Каргин, основатель научной школы по физикохимии полимеров, академик АН СССР, **М.И.Рохлин**, к.т.н. (Вестник АН СССР. 1964. № 1).

ВВЕДЕНИЕ

При подготовке специалистов в области полимерной химии (исследователей, технологов, инженеров) большое значение для последующей их работы в научном учреждении, на производстве и т. д. имеют практические знания основных лабораторных технологических приемов синтеза полимеров, часто почти полностью перекликающихся с промышленными технологическими процессами, навыки работы с химическими веществами, умение мысленно смоделировать эксперимент, а затем осуществить его на практике.

Глобальные изменения в мировом сообществе, произошедшие за последние два десятилетия XX века, кардинально изменили мировоззрение человека. Современная цивилизация вступила в эпоху постмодерна, в которой манипулирование со знаками-образами выдается за творчество, а «конечным продуктом» признается новая комбинация знаков-образов (яркий пример тому – реклама). Компьютерные технологии позволяют проводить манипуляции с текстами и знаками в невиданных ранее масштабах. Реальность ускользает от современного

* Здесь и далее выделено составителями методических указаний

человека, часто «виртуальный мир» становится более «реальным», чем материальный. Химики, использующие для планирования химического эксперимента и записи на бумаге или на экране компьютера полученных результатов знаковую систему в виде химических формул и уравнений, оказываются наиболее уязвимыми для виртуальных технологий постмодерна. Для начинающих химиков возникает опасность подмены реальных химических процессов и веществ, обладающих конкретным строением и определенными свойствами, их знаками-образами, лишь в той или иной степени отражающих реальность. Эту опасность осознают многие исследователи (как практики, так и теоретики). Так химик, богослов, духовный раввин России Адин Штейнзальц пишет (Творящее слово. М., 1996): «Мир создан из букв, и эти буквы сочетаются различными способами <...>. **В химии можно, конечно, играть с буквами формулы, и это иногда даже может быть интересно, но смысл у этого занятия появляется, только когда оно связано с реальными веществами и химическими реакциями.** <...> Конечно, из игры с буквами можно что-то выучить, но это не творческий акт, хотя и есть связь между творением и этой игрой. Более того, как можно заключить из опасностей безответственной игры с химикалиями и химическими формулами, **у игры с буквами и словами есть серьезный и глубокий смысл, не зависящий от того, признаем ли мы за ними символическую или реальную силу**».

В то же время не следует забывать, что закономерности роста цепи макромолекулы и закономерности построения текстов, описывающих этот рост цепи, могут подчиняться, как это не покажется странным на первый взгляд, одним и тем же законам. Физикохимик, лауреат Нобелевской премии по химии 1977 г. Илья Пригожин и химик, философ, историк науки Изабелла Стенгерс отмечали (Время, хаос, квант: К решению парадокса времени. М., 2003): «... между гидродинамическими структурами, например вихрями Бенара, и химическими процессами существует принципиальное различие. При ослаблении неравновесных связей гидродинамические структуры исчезают, тогда как **химические процессы производят продукты, сохраняющие память о необратимых процессах, которые привели к их образованию.** Таким образом, необратимость сказывается не только на переходных модах режима. Через химическую необратимость она запечатлевается в веществе. <...>. Г.Николис и С.Субба Рао предложили очень простую модель, в которой химическая хаотическая система была связана с образованием полимерной цепи: всякий раз, когда кон-

центрация мономера, участвующего в химических реакциях, превышала заданный порог, этот мономер присоединялся к растущей полимерной цепи. Было бы неуместно вдаваться здесь в детали, необходимо лишь подчеркнуть, что **получающийся в результате полимер обладает характеристиками цепи Маркова пятого порядка**, т. е. цепи, состоящей из упорядоченных звеньев, в которой каждое шестое звено характеризуется вполне определенной вероятностью при условии, что пять предшествующих звеньев заданы $\langle \dots \rangle$. Это весьма важный результат, потому что **все наши тексты**, письменные или нотные, **реализуют** (по крайней мере до какой-то степени) **свойства цепей Маркова**».

Таким образом, в сложившихся современных условиях для химика особое значение, как никогда, приобретает эксперимент, позволяющий проверять теоретические построения, гипотезы, предположения.

Химик должен уметь не только оперировать химическими формулами на бумаге или экране компьютера (помня, естественно, что они есть символы, лишь в той или иной мере отражающие реальную действительность), но и на практике применить свои теоретические знания для получения конкретного химического вещества или материала*. Любое обучение включает в себя передачу теоретических знаний и практических умений и навыков. Практическая составляющая обучения особенно важна для химиков-полимерщиков.

Работа химика сродни искусству художника. Работу художника общество оценивает не по теоретическим его рассуждениям (как надо рисовать картины), а по конечному продукту его творчества – реально нарисованным картинам. Работу специалиста в области полимерной химии также оценивают не по абстрактным рассуждениям, а по его способности собрать установку для синтеза и получить на ней конкретный полимер с заданными свойствами. Для этого необходимы не только фундаментальные теоретические знания, но и практические навыки.

Основателей и продолжателей Казанской химической школы, вошедших в анналы мировой химической науки – от К.К. Клауса, Н.Н.

* Вспомним, что запись реакции Зинина во времена ее открывателя кардинально отличалась от ныне существующей, изменилась и терминология, а вот лабораторные приемы получения анилина по этой реакции остались практически без изменения.

Зинина и А.М. Бутлерова до А.М. Зайцева, А.Е. Арбузова и Б.А. Арбузова, всегда отличала любовь к эксперименту, каждодневная и напряженная работа в лаборатории «под вытяжным шкафом», «за газовой горелкой» и т.д. Для химика-полимерщика нет больше удовольствия, чем синтезировать новый полимер и изучить его свойства. И, конечно же, для исследователей всегда останутся актуальными слова ученика Ю. Либиха, химика-аналитика Карла Фрезениуса: **«Знание и умение должны дополняться искренним стремлением к истине, строжайшей добросовестностью».**

Основными задачами практикума является закрепление у студентов теоретических знаний по дисциплине «Общая химическая технология полимеров» и приобретение практических умений и навыков экспериментальной работы по получению полимеров различными методами, ознакомление с основными технологическими стадиями реальных промышленных процессов. Лабораторные работы практикума составлены с учетом того, что студенты, обучающиеся по специальности 240501 «Химическая технология высокомолекулярных соединений» и бакалавры, обучающиеся по направлению 240100 «Химическая технология», выполняют лабораторные работы по другим общепрофессиональным и специальным дисциплинам – «Химия и физика ВМС», «Основы технологии полимеров», «Химическая технология синтетического каучука». Основное внимание обращено на технологии, общие для промышленности пластмасс, каучуков, волокон.

Пособие способствует формированию у студентов следующих 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, выбирать 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.

1 ИЗ ИСТОРИИ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛИМЕРОВ

Химическая технология полимеров - молодая, но наиболее быстро прогрессирующая отрасль химической промышленности. До конца 1920-х гг. наука и технология полимеров развивалась главным образом в русле интенсивных поисков способа синтеза синтетического каучука (СК), необходимого в огромных количествах для бурно растущих автомобильной, авиационной, судостроительной и других отраслей промышленности.

В 1861–1862 гг. Г. Уильямс выделил из продуктов термического разложения натурального каучука (НК) соединение эмпирической формулы C_5H_8 и назвал его изопреном. А.М. Бутлеров в 1850-х –1870х гг. занимается в Казани и Санкт-Петербурге «уплотнением» (полимеризацией) формальдегида, изобутилена и пропилена. В 1875 г. Г. Бушарда получил каучукоподобные продукты нагреванием изопрена, а в 1879 г. – действием на изопрен соляной кислоты.

В 1905–1908 гг. Карл Гарриес с помощью метода озонлиза установил структуру натурального каучука. Чуть позднее Герман Штаудингер использовал метод озонлиза для доказательства цепного строения макромолекул полимеров.

В начале XX века И.Л. Кондаков (ученик А.М. Бутлерова) разработал способ полимеризации 2,3-диметилбутадиена, а в 1912 г. издал первую в истории химии и технологии СК монографию «Синтетический каучук, его гомологи и аналоги». В это же время И.И. Остромысленский исследовал возможность получения СК из этанола. В 1912 г. он получил патенты на способ получения полимеров на основе виниловых соединений, а в следующем году публикует книгу «Каучук и его аналоги».

С.В. Лебедев в 1908–1912 гг. провел серию классических работ по полимеризации диеновых мономеров. Для установления структуры получаемых каучуков он широко использовал метод озонлиза. В 1932 г. на основе работ С.В. Лебедева в Ярославле организуется первое в мире промышленное производство СК. В 1936 г. в Казани начинает свою работу четвертый в мире завод СК. По мнению Нобелевского лауреата, академика АН СССР П.Л. Капицы, промышленность СК к 1940-м гг. оставалась единственной в СССР отраслью народного хозяйства, которая полностью базировалась на отечественных разработках – начиная от научных исследований, технологических разработок и кончая аппаратурным оформ-

лением процесса. И в дальнейшем, в отличие от других отраслей, промышленность СК в СССР всегда базировалась в основном на отечественных разработках.

В 1921 г. начато производство карбамидных полимеров, а в 1938 г. – полистирола. Работы У. Карозерса середины 1930-х работ заложили основы технологии полиамидов. В 1940-х–1950-х гг. возникает промышленное производство практически всех известных в настоящее время крупнотоннажных полимеров: поливинилхлорида, полиметилметакрилата, политетрафторэтилена, полиэтилена, полипропилена, бутилкаучука, сополимеров этилена с пропиленом и других. В 1960-х гг. разрабатываются технологии промышленного производства стереорегулярных каучуков.

Таким образом, в течение нескольких десятилетий была создана одна из наиболее крупнотоннажных отраслей нефтехимической промышленности – промышленность пластических масс, каучуков, волокон и полимерных покрытий. В дальнейшем ассортимент полимеров практически не изменялся, но трансформировались, порой кардинально, технологии их получения.

Историю промышленных технологических процессов производства полимеров можно разбить на несколько этапов:

Годы	Технологические процессы
Начало XX века	Производство пресс-порошков
1930–1940-е гг.	Радикальная полимеризация в расплаве и водных дисперсиях. Поликонденсация.
1950–1960-е гг.	Ионная и ионно-координационная полимеризация олефинов и диенов.
1960-е гг.	Технологии синтеза и переработки олигомеров. Производство конструкционных термопластов.
1970-1990-е гг.	Разработка газофазной энергосберегающей технологии полимеризации. Композиционные материалы. Термоэластопласты.
Начало XXI века	Нанокompозиционные материалы

В настоящее время разрабатываются новые технологии получения полимеров и совершенствуются уже известные.

2 СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ

2.1 Основные особенности технологии полимеров

Технология получения полимеров имеет ряд особенностей, отличающей ее от технологии получения низкомолекулярных веществ. Эти особенности вызваны в первую очередь тем, что конечный продукт – полимер – имеет огромную по сравнению с исходным сырьем – мономером – молекулярную массу – десятки и сотни тысяч и даже миллионы.

При синтезе полимеров выделяется большое количество тепла – 40-150 кДж/моль - и происходит значительное и резкое увеличение вязкости реакционной среды от 0,01 – 0,1 до 1000 Па•с и более, что в сумме приводит к двум эффектам – геле-эффекту и эффекту клетки. Возникает проблема отвода огромного количества тепла от вязкой реакционной среды с низкой теплопроводностью. Для каждой технологии получения конкретного полимера обычно разрабатывается свой реактор-полимеризатор с оригинальным перемешивающим устройством, часто довольно сложной конструкции.

Отклонения от технологических параметров при производстве низкомолекулярных веществ обычно приводят к уменьшению выхода целевого продукта, но никоим образом не влияют на его физические, химические и иные показатели. Говоря «отклонения от технологических параметров», мы имеем в виду небольшие изменения - в пределах нескольких единиц - в температуре, давлении, концентрации, интенсивности перемешивания и т.д.; естественно, что значительные отклонения могут привести не только к остановке производства, но в предельном случае к его физическому разрушению, что в случае агрегатов единичной мощности 100-150 тыс.т/год может привести к экологической катастрофе на довольно большой территории, например, сравнимой с территорией отдельных экономических районов Татарстана. Совершенно иная ситуация в «полимерных» технологиях.

Так как технологические и эксплуатационные свойства полимеров зависят в первую очередь от молекулярной массы и молекулярно-массового распределения, которые, в свою очередь, являются функцией технологических параметров процесса синтеза полимера, то даже небольшие изменения в гидродинамическом режиме, температуре, концентрации и т. д. приводят не только к уменьшению выхода поли-

мера, но и к значительному изменению практически всех его свойств: способности к переработке, прочности, долговечности и т. д.

Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение являются важнейшими характеристиками полимеров, обуславливающими их уникальные свойства. Молекулярная масса макромолекул определяется выражением $M = m_0 \cdot P$, где m_0 – молекулярная масса повторяющегося звена, P – степень полимеризации. Поскольку синтетические полимеры представляют собой смеси макромолекул с различными молекулярными массами, то их характеризуют средними значениями молекулярных масс.

В зависимости от способа усреднения различают среднечисловую, среднемассовую и z -среднюю молекулярную массу.

Среднечисловая молекулярная масса \overline{M}_n определяется отношением общей массы образца полимера к общему числу молекул в нем:

$$\overline{M}_n = M_1 \frac{N_1}{\sum_i N_i} + M_2 \frac{N_2}{\sum_i N_i} + \dots + M_i \frac{N_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

где N_1, N_2, \dots, N_i – число макромолекул с молекулярными массами соответственно M_1, M_2, \dots, M_i . i – порядковый номер фракции.

Среднечисловую молекулярную массу определяют по данным измерений, в результате которых вклад группы макромолекул, обладающих определенной молекулярной массой, в измеряемое свойство пропорционален числу молекул в этой группе. Для определения \overline{M}_n используют химический (метод концевых групп) и термодинамические (эбулиоскопия, криоскопия, осмометрия) методы.

Среднемассовая молекулярная масса \overline{M}_w учитывает массовую долю каждой фракции с молекулярной массой M_i в смеси и определяется по формуле:

$$\overline{M}_w = M_1 \frac{N_1 M_1}{\sum_i N_i M_i} + \dots + M_i \frac{N_i M_i}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \sum_i w_i M_i$$

где $W_i = \frac{M_i N_i}{\sum_i N_i M_i}$ – массовая доля молекул с молекулярной массой M_i в смеси.

Среднемассовая молекулярная масса измеряется тогда, когда вклад каждой группы молекул, обладающих определенной молекулярной массой, пропорционален массе молекул этой группы. Для определения используют гидродинамические методы (вискозиметрия, диффузионные методы, ультрацентрифугирование) и метод светорассеяния.

z-Средняя молекулярная масса \overline{M}_z определяется выражением:

$$\overline{M}_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2}$$

z-Средняя молекулярная масса может быть оценена методом седиментационного равновесия.

Для характеристики молекулярных масс полимеров применяются также среднегидродинамические молекулярные массы. Их определяют вискозиметрическим (\overline{M}_η), седиментационным (\overline{M}_s) и диффузионным (\overline{M}_D) методами. Среднегидродинамические молекулярные массы определяются соотношениями:

$$\overline{M}_\eta = \left(\frac{\sum_i N_i M_i^a}{\sum_i N_i M_i} \right)^{1/a}$$

$$\overline{M}_s = \left(\frac{\sum_i N_i M_i^{1-b}}{\sum_i N_i M_i} \right)^{1/(1-b)}$$

$$\overline{M}_D = \left(\frac{\sum_i N_i M_i^{-b}}{\sum_i N_i M_i} \right)^{1/b}$$

где а и b – константы для данной системы полимер – растворитель при определенной температуре.

Для однородных по молекулярной массе образцов полимеров

$\overline{M}_w = \overline{M}_\eta = \overline{M}_n$, а для полидисперсных – неоднородных по молекулярной массе образцов $\overline{M}_w > \overline{M}_\eta > \overline{M}_n$.

На значения среднечисловой молекулярной массы существенное влияние оказывает содержание в полимере низкомолекулярных фракций, а на значение среднемассовой молекулярной массы – содержание высокомолекулярных фракций.

Широкое использование находят те полимеры, которые обладают относительно невысокой вязкостью расплава (η), что обеспечивает легкость их переработки, и в тоже время высокой прочностью, что повышает их долговечность.

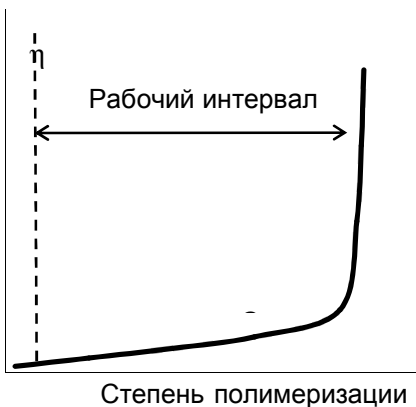


Рис. 1. Зависимость вязкости расплава полимера (η) от степени полимеризации

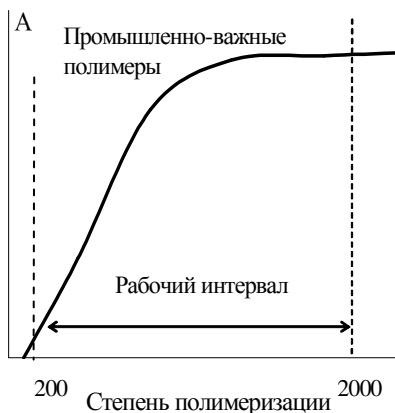


Рис. 2. Зависимость механических свойств (разрывная или ударная прочность и т.д.) полимера (A) от степени полимеризации

200

Типичные зависимости вязкости расплава и механических свойств (разрывная или ударная прочность и т. д.) полимера от степени полимеризации приведены на рис.1 и 2.

В обобщенной форме связь механических свойств полимера от степени полимеризации представлена на рис. 3. Приведенные кривые справедливы для всех полимеров. При переходе от одного полимера к другому будет меняться только масштаб. Для каждого полимера существует некоторое пороговое значение степени полимеризации (Π_3), ниже которого полимер не обладает прочностью и существует в виде

порошка или жидкой смолы. Пороговое значение степени полимеризации различно для различных полимеров и зависит от их химического строения и микроструктуры. Например, для целлюлозы ПЗ равно 60, а для большинства виниловых полимеров находится в районе 100. Значение степени полимеризации (X), при которой достигается максимальная прочность, также меняется для различных полимеров. Для полимеров на основе виниловых мономеров, $X \approx 450$, для целлюлозы – 250, для полиамидов 150. Обобщение экспериментальных данных по большому числу полимеров различных классов позволяет заключить, что прочность начинает проявляться при $ПЗ \approx 30$ и достигает оптимальных значений при $СП \approx 600$.

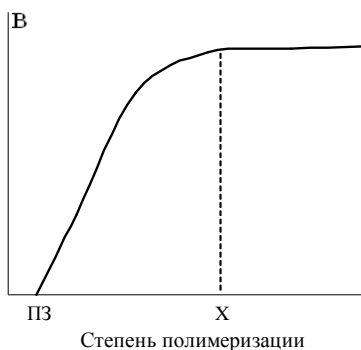


Рис. 3. Зависимость механической прочности полимера ($В$) от степени полимеризации ($ПЗ$ – пороговое значение; X – максимальное значение)

«Рабочий» интервал степени полимеризации $200 \div 2000$, что соответствует молекулярным массам от 20000 до 500000. Снижение молекулярной массы приводит к улучшению технологических свойств (повышается текучесть, облегчается смешение с наполнителем и т. д.) полимера, но ухудшаются эксплуатационные характеристики изделий на его основе (прочность, долговечность и т. д.). Повышение молекулярной массы ухудшает технологические свойства полимера, но повышаются эксплуатационные показатели. Следует помнить, что увеличение молекулярной массы выгодно в «эксплуатационном плане» лишь до известного предела, превышение которого ведет к лишним затратам сырья при синтезе и энергии при переработке полимеров.

Важнейшей характеристикой полимеров, кроме молекулярной массы, является также молекулярно-массовое распределение (ММР). Вязкость расплава полимера (характеризующая его способность к переработке) при одной и той же молекулярной массе уменьшается с

увеличением ширины ММР. Для полимеров с большой молекулярной массой характерна слабая зависимость прочности от ММР. Прочность полимеров с невысокой молекулярной массой уже сильно зависит от молекулярно-массового распределения – чем шире ММР полимера, тем ниже его прочность. Обычно используются полимеры со степенью полидисперсности (M_w/M_n) 2 – 6. Бывают случаи, когда для использования необходим полимер с очень широким ММР - $M_w/M_n > 10$. Например, расширение ММР при всех прочих равных характеристиках олигобутадиенов, полученных озонлизом каучука СКД, приводит к значительному уменьшению времени высыхания олиф на их основе.

Основной задачей заводских технологов является умение регулировать микроструктуру и молекулярно-массовые параметры - в первую очередь, молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение - выпускаемого полимера, и тем самым менять его технологические и эксплуатационные свойства по желанию потребителя.

Громадное значение в процессе синтеза полимеров имеют тепло- и массоперенос, которые напрямую влияют как на скорость химической реакции, так и молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение полимера. Последние, как уже было сказано, определяют технологические и эксплуатационные свойства полимеров.

Процессы переноса вещества и теплоты при превращении мономера в полимер включают следующие стадии:

- растворение мономера;
- транспорт (перенос) мономера к активным центрам;
- обратный транспорт полимера в раствор или рост твердой частицы полимера;
- локальное и объемное выделение теплоты и отвод его из системы.

При получении полимеров в промышленных масштабах протекание этих процессов осложняется особенностями полимеризации при глубоких степенях конверсии (более 10 %) мономера такими как: гель-эффект, эффект клетки, налипание полимера на стенки оборудования, образование застойных зон в реакторе, затруднение отвода теплоты из-за высокой вязкости реакционной массы и т.д.

Так как даже при обычных условиях эксплуатации полимеры находятся в термодинамически неустойчивом состоянии, то огромное значение имеет повышение стабильности их свойств посредством введения антиокислителей, антиозонантов и т. д.

Химическая технология полимеров - одна из самых сложных технологий, когда-либо разработанных человеком. В ней используют

ся токсичные вещества, сложные аппараты и реакторы огромных размеров (высотой десятки метров и объемом сотни м³), высокие давления (до 350 МПа), низкие и высокие температуры (от –150⁰С до +500⁰С), различные технологические приемы – сушка, ректификация, интенсивное перемешивание высоковязких сред, в том числе испарение, отжим, нагревание, охлаждение, растворение и т.д. Объем выпуска многих полимеров достигает несколько миллионов тонн в год.

В самом общем виде процесс получения полимеров можно разбить на следующие основные стадии:

I. Подготовка исходных компонентов.

1. Типовые* процессы:
 - а) нагревание;
 - б) охлаждение;
 - в) очистка и т. д.
2. Нетиповые процессы:
 - а) растворение;
 - б) гомогенизация растворов полимеров и т. д.

II. Синтез полимеров.

1. Типовые условия:
 - а) маловязкие дисперсные среды;
 - б) небольшое тепловыделение;
2. Нетиповые условия:
 - а) полимеризация в растворе;
 - б) высококонцентрированные суспензии;
 - в) большое тепловыделение;
 - г) значительная вязкость и т. д.

III. Выделение и обработка полимера.

1. Типовые процессы:
 - а) отжим;
 - б) фильтрование;
 - в) сушка и т. д.
2. Нетиповые процессы:
 - а) выделение полимера из раствора путем испарения;
 - б) дегазация растворов полимеров;

* Термины «типовые» и «нетиповые» процессы здесь использованы с позиции истории развития химической технологии как единого целого.

в) гомогенизация и смешение расплавов с добавками.

Технологии получения полимеров могут значительно отличаться друг от друга как количеством стадий и конкретным воплощением, так и их технологическими режимами. Так, для выделения каучуков из растворов используются обычно три способа.

1. Паро-водное осаждение (одновременно происходит и дегазация).
2. Упаривание раствора (полимеризата) каучука.
3. Добавление осадителя.

Процесс получения изопренового каучука СКИ-3 включает, например, следующие основные технологические стадии.

1. Осушка растворителя ($+10^{\circ}\text{C}$, регенерация осушителя - $+400^{\circ}\text{C}$).
2. Приготовление каталитического комплекса (-70°C).
3. Приготовление углеводородной шихты ($0 \div 10^{\circ}\text{C}$).
4. Полимеризация ($20 \div 40^{\circ}\text{C}$, $0,8 \div 1$ МПа).
5. Дезактивация каталитического комплекса и стабилизация каучука.
6. Отмывка полимеризата от продуктов дезактивации.
7. Паро-водное выделение каучука из раствора и дегазация ($90 \div 132^{\circ}\text{C}$, $0,2 \div 0,3$ МПа).
8. Выделение каучука из пульпы.
9. Сушка каучука ($150 \div 190^{\circ}\text{C}$, ~ 5 МПа).
10. Упаковка каучука и отправка потребителю.

Создание новых энерго- и ресурсосберегающих, а также безотходных и экологически чистых технологий получения полимеров является актуальной задачей.

2.2 Химические методы синтеза и технологические способы получения полимеров

В зависимости от механизма химических реакций различают следующие химические методы синтеза полимеров.

1. *Полимеризация:*
 - а) радикальная полимеризация;
 - б) ионная полимеризация:
 - катионная полимеризация;
 - анионная полимеризация;
 - ионно-координационная полимеризация.
3. *Поликонденсация и полиприсоединение.*
4. *Химическая модификация полимеров:*
 - а) макромолекулярные реакции;
 - б) полимераналогичные превращения.

Каждый из вышеперечисленных методов получения полимеров имеет свои особенности, достоинства и недостатки. Выбор метода определяется, прежде всего, химической природой мономера – одни мономеры могут полимеризоваться лишь по радикальному механизму, другие по катионному и т. д., а также желаемой химической структурой полимера, молекулярной массой и молекулярно-массовым распределением.

Технологические способы проведения полимеризации.

1. Газофазная полимеризация.
2. Блочная полимеризация (полимеризация в массе).
3. Полимеризация в растворе.
4. Полимеризация в эмульсии.
5. Полимеризация в суспензии.
6. Полимеризация в твердой фазе.

Технологические способы проведения поликонденсации и полиприсоединения.

1. Поликонденсация в расплаве.
2. Поликонденсация в растворе.
3. Межфазная поликонденсация.
4. Поликонденсация в твердой фазе.

Технологические способы проведения химической модификации полимеров.

1. Модификация в гомогенной системе.
2. Модификация в гетерогенной системе.

Газофазной полимеризации подвергаются газообразные мономеры, например, этилен. Процесс, инициируемый газообразным кислородом, озоном, пероксидами или облучением гамма-лучами, проводится при высоком давлении (до 350 МПа), что заставляет конструировать полимеризатор с очень толстыми стенками.

Блочная полимеризация самая простая, так как используется наименьшее число добавок. Отсутствует стадия выделения полимера. Получается очень чистый полимер. К недостаткам процесса относится высокая вязкость реакционной массы (особенно на конечных стадиях) и трудности с отводом тепла.

Полимеризация в растворе позволяет более тонко регулировать как микроструктуру получаемого полимера, так и технологический процесс, но возникает проблема удаления растворителя из конечного продукта, что требует дополнительных затрат.

При суспензионной полимеризации в качестве жидкой среды используется вода, в которой не растворим ни мономер, ни инициатор, ни полимер. К достоинствам процесса относится низкая вязкость и лучшая теплопередача. Недостатки: отделение разбавителя (воды) в конце процесса, затраты на получение дисперсии, введение стабилизаторов дисперсии, загрязняющих полимер и сточные воды.

При эмульсионной полимеризации в качестве среды также используется вода, но органическая фаза в ней более стабильна и более тонко диспергирована. Точки роста цепи находятся в мицеллах эмульгатора (ПАВ). Механизм реакции при этом меняется.

При межфазной полимеризации используются две несмешивающиеся жидкости, каждая из которых содержит соответствующий мономер. Реакция протекает на границе раздела фаз жидкость-жидкость, на которой образуется тонкая пленка полимера.

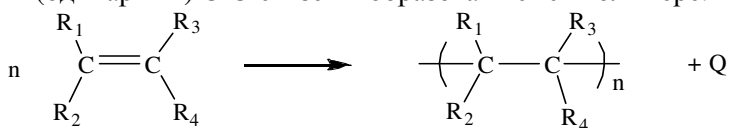
При выборе или конструировании реактора-полимеризатора необходимо учитывать в первую очередь кинетические условия процесса и особенности отвода теплоты из реакционной зоны. Для поддержания заданной температуры в реакторе в промышленности используются различные способы отвода теплоты реакции полимеризации:

- с помощью испарения мономера или растворителя;
- циркуляции реакционной массы;
- через выносные теплообменные устройства и т. д.

При подборе и расчете полимеризаторов необходимо учитывать множество кинетических и технологических параметров:

- скорость реакции полимеризации;
- гидродинамические условия;
- влияние концентрации полимера в растворе или твердой фазы в суспензии;
- неньютоновские свойства растворов полимеров;
- испарение растворителя и мономера;
- внутренних источников теплоты (например, выделение тепла при перемешивании вязких растворов полимеров).

При полимеризации виниловых соединений происходит разрыв двойной углерод-углеродной связи в мономере и образование двух простых (одинарных) С-С-связей в образовавшемся полимере:



Тепловой эффект реакции можно рассчитать по разности энергий разрыва (диссоциации) этих связей: $Q = 2 E_{\text{од.}} - E_{\text{дв.}}$.

Энергия разрыва двойной связи в мономере и одинарной (простой) связи в полимере зависит от природы и расположения заместителей, а также от соседних сопряженных связей.

Объемные боковые заместители в молекуле мономера при образовании полимера будут отталкиваться друг от друга, что приведет к уменьшению энергии разрыва связи С-С в полимере и снижению тем самым теплового эффекта реакции димеризации. Если заместители достаточно объемные, то стерический эффект отталкивания настолько велик, что полимерная цепь не образуется. Например, дифторэтилен полимеризуется, а дибром- и диiodэтилены не полимеризуются.

Эффект «сопряжения» в молекуле мономера, например, π -электронов двойной связи с π -электронами бензольного кольца, также приводит к снижению теплового эффекта реакции полимеризации, но уже за счет увеличения прочности двойной связи. В табл. 1 приведены теплоты полимеризации виниловых мономеров.

Электроотрицательные заместители повышают теплоту полимеризации по сравнению с теплотой полимеризации этилена. Например, теплота полимеризации тетрафторэтилена 155 кДж/моль, винилхлорида 132,3 кДж/моль. При полимеризации циклических и гетероатомных соединений тепловой эффект обычно значительно ниже, чем у виниловых мономеров. При полимеризации тетрагидрофурана выделяется лишь 21 кДж/моль, формальдегида – 55,5 кДж/моль.

Таблица 1. Теплоты полимеризации виниловых мономеров

Мономер	Q, кДж/моль
этилен	93,6
Пропилен	86,8
бутен-1	85,9
гексен-1	83,0
гептен-1	86,3
Стирол	73,5
Метилметакрилат	78,8
<i>цис</i> -бутен-2	80,0
<i>транс</i> -бутен-2	75,8
<i>цис</i> -пентен-2	80,4
<i>транс</i> -пентен-2	75,8

Изобутилен	54,5
<i>альфа</i> -метилстирол	33,5
Этилметакрилат	57,8
Метилметакрилат	55,3
Метакриламид	56,2

Для отвода тепла в промышленности, в зависимости температуры полимеризации, используют следующие хладагенты:

50 ÷ 80 °С	промышленная вода;
10 ÷ 50 °С	охлажденная вода, рассол;
0 ÷ 10 °С	рассол, аммиак, пропан;
-80 ÷ -100 °С	этилен.

В процессе синтеза полимеров вследствие роста макромолекул и увеличения их концентрации в реакционной массе происходит изменение вязкости и всего комплекса вязкоупругих свойств. Другими словами, основными факторами, определяющими реологические свойства полимерных растворов, являются молекулярная масса полимера и его концентрация. Характер изменения молекулярной массы и концентрации полимера во времени (или как функции степени превращения мономера) определяется кинетической схемой процесса образования полимера.

Для каждого из механизмов реакций образования полимеров – радикального, ионного, поликонденсационного – типичны свои закономерности роста полимерной цепи и степени конверсии мономера. Характер изменения вязкости при радикальной полимеризации, ионной полимеризациях и поликонденсации показан на рис. 4.

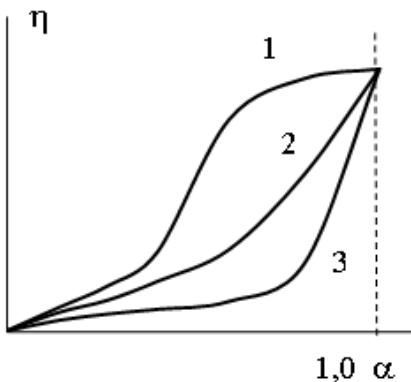


Рис. 4. Характер зависимости вязкости реакционной массы (η) от степени конверсии (α) для различных механизмов образования макромолекул: радикальная полимеризация (1), ионная полимеризация (2), поликонденсация (3)

При свободнорадикальной полимеризации быстро образуется высокомолекулярный продукт и поэтому рост вязкости, прежде всего, отражает сильное увеличение молекулярной массы полимера. При поликонденсации реакционная масса вплоть до заключительной стадии процесса состоит в основном из олигомеров. И лишь при глубоких степенях конверсии происходит резкий скачок молекулярной массы и увеличение вязкости реакционной среды.

При ионной полимеризации зависимость вязкости от степени конверсии (времени процесса) оказывается промежуточной между этими двумя крайними случаями.

Таким образом, на темп нарастания вязкости реакционной смеси оказывает определяющее влияние кинетика конкретной реакции. Следовательно, чтобы промоделировать гидродинамическую ситуацию в реакторе-полимеризаторе, необходимо рассмотреть связь между ходом реакции и вязкостью.

Вязкость реакционной смеси зависит от:

- концентрации образовавшегося полимера;
- его молекулярной массы;
- температуры реакционной массы.

При увеличении концентрации полимера и его молекулярной массы вязкость растет, а при увеличении температуры уменьшается. Вязкость реакционной среды гораздо более чувствительна к концентрации полимера и его молекулярной массе, чем к температуре.

Концентрация полимера в растворе возрастает по мере протекания реакции, если образуется растворимый продукт. температура тоже возрастает вследствие экзотермичности реакции и низкой теплопроводности реакционной массы. Поэтому по ходу реакции вязкость должна резко возрастать, но этот рост несколько ослабляется повышением температуры. Молекулярная масса по ходу реакции в большинстве случаев возрастает, но возможны и процессы деструкции, приводящие к снижению молекулярной массы. В общем случае изменение вязкости может носить весьма сложный характер.

При любом из описанных способов получения полимеров ряд свойств конечных продуктов, таких, как средние молекулярные массы, молекулярно-массовое распределение, молекулярная структура и химическая однородность, в значительной степени зависят от следующих физико-технологических факторов:

- эффективности теплоотвода при полимеризации;

- одинакового времени пребывания реагентов в зоне реакции;
- эффективности перемешивания, обеспечивающего однородный температурный профиль и равномерное распределение реагентов в реакционной системе.

Таким образом, процессы получения полимеров сопровождаются сложным комплексом физико-химических явлений и относятся к классу полидисперсных физико-химических систем. К особенностям процесса синтеза полимеров можно отнести:

1. Цепной механизм реакции (число элементарных стадий может быть очень большим, а механизм процесса различным). Для процесса полимеризации характерны наличие разных по природе инициаторов, разветвленность цепи, участие нескольких мономеров разные механизмы обрыва и т. д.
2. Фазовые превращения при полимеризации. Выделение твердой фазы из гомогенного раствора и протекание реакции в нескольких фазах.
3. Изменение структуры полимерной фазы.
4. Изменение в ходе полимеризации физико-химических свойств раствора: изменение вязкости, плотности, поверхностного натяжения и т. д.
5. Явления механического взаимодействия включений дисперсной фазы (коалесценция – слияние и дробление).
6. Протекание полимеризации на фоне межфазного тепло- и массопереноса, за счет диффузионного, конвективного, турбулентного транспорта.
7. Смена областей протекания реакции полимеризации.
8. Переменность кинетических параметров в ходе процесса, связанная с изменением физико-химических свойств системы

В зависимости от метода синтеза можно получать полимеры с различным молекулярно-массовым распределением (табл. 2).

Таблица 2. Значение M_w/M_n для полимеров, полученных различными методами и способами

Метод и способ синтеза	M_w / M_n
1	2
1. Свободно-радикальная полимеризация: – со строгим контролем температуры (в растворе, суспензии, эмульсии), $T=\text{const.}$ – с умеренным контролем (в блоке), $T\approx\text{const.}$ – без контроля температуры (с автоускорением) $T\neq\text{const.}$	$1,5 \div 3$ $3 \div 5$ $6 \div 10$
2. Катионная и анионная полимеризация – с гомогенным катализатором – с гетерогенным катализатором	$< 1,5$ > 10
3. Поликонденсация, полиприсоединение и полимеризация с раскрытием цикла	$2 - 3$
4. Координационная полимеризация	$2 - 10$
5. Полимеризация, приводящая к образованию разветвленных полимеров	> 20

Таким образом, выбор метода и условий получения полимера является сложной задачей, включающей анализ физико-химических особенностей, как исходного мономера, так и получаемого полимера. При этом необходимо учитывать предыдущие и последующие стадии получения полимера.

При этом надо помнить, что химия и технология полимеров на настоящий момент не является дисциплиной, строго подчиняющейся математическим закономерностям, как это мы видим, например, в классической физике. Зачастую химик-синтетик (или заводской технолог) не может не только количественно рассчитать результат планируемого лабораторного эксперимента (или изменения технологических параметров промышленного процесса) синтеза нового полимера, но даже качественно предсказать, что он получит в результате осуществления на практике задуманной реакции. Пример тому многочисленные открытия, сделанные «случайно» («случайны» они – открытия - постольку, поскольку были сделаны в результате незапланированных экспериментов), начиная от открытия процесса вулканизации каучука Ч. Гудйром и кончая открытием ионно-координационной

полимеризации К. Циглером и Дж. Натта или полимеризации тетрафторэтилена Р. Плакеттом.

Ни одно из приведенных в качестве примера открытий, нельзя было рассчитать теоретически исходя из уровня развития практики и теории химии того периода (но именно там, где кончается возможность расчета каких-либо явлений или закономерностей, как раз и начинается настоящий научный поиск; в ином случае, можно говорить лишь об инженерии). Эти открытия (как и множество других) в химии и технологии полимеров были сделаны лишь благодаря тому, что их авторы настойчиво занимались экспериментальными лабораторными работами. До настоящего времени справедливы слова, написанные в 1986 г. по-английски, и переведенные на русский язык в 1990 г.: «...химия синтетических полимеров представляется скорее умозрительной, чем экспериментально обоснованной наукой». Довольно часто результаты незапланированного (вышедшего из под контроля) эксперимента заставляют по-новому осмыслить уже накопленные факты, а порой и кардинально пересмотреть доминирующие в тот момент в науке гипотезы. Отсюда следует, что исследователи, технологи, инженеры в области полимерной химии должны иметь практические навыки в планирование и осуществлении химического эксперимента, а также обладать фундаментальной теоретической подготовкой для интерпретации его (химического эксперимента) результатов. Чего составители пособия от всего сердца и желают студентам, изучающим химию и технологию полимеров, и надеются, что их труд поможет читателям-экспериментаторам на их трудном, но крайне интересном пути синтеза новых полимерных материалов.

ПРОВЕДЕНИЕ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Лабораторные работы проводятся в присутствии преподавателя. Перед началом работы необходимо внимательно ознакомиться с предлагаемой методикой, со свойствами исходных реагентов и получаемых соединений, а также с методами их исследования, которые приведены в приложениях 1-5.

После ознакомления с работой студенты получают реактивы и нужную химическую посуду у учебных мастеров и лаборантов. После завершения работы химическая посуда должна быть чисто вымыта и сдана учебному мастеру.

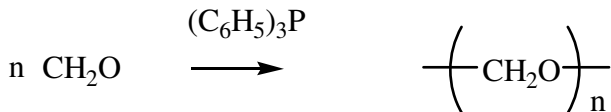
По завершении эксперимента оформляется отчет в соответствии со Стандартом*. Отчет о выполнении лабораторной работы должен начинаться с названия работы (заголовка). В отчет рекомендуется включать следующие разделы:

- цель работы и задание;
- теоретическое введение;
- описание установки, приборов, схем, инструментов, материалов, реактивов;
- методику выполнения работы (с указанием ГОСТ согласно которому проводят испытания, замеры и т.д.);
- обработку результатов исследования;
- анализ результатов исследования, выводы по работе;
- список литературы.

* Стандарт предприятия. Комплексная система управления качеством деятельности вуза. Лабораторные работы. Структура и правила оформления. СТП 200 9635-23-88.-Казань: КХТИ, 1988.-14с.

Лабораторная работа 1
Полимеризация формальдегида в газовой фазе

Реакцию полимеризации формальдегида проводят по следующей схеме:



Цель работы: провести полимеризацию формальдегида в газовой фазе, определить выход и молекулярную массу полученного полиформальдегида.

Реактивы:

- | | |
|-------------------------------|------------------------|
| 1) безводный параформальдегид | – 10 г; |
| 2) пентан безводный | – 50 см ³ ; |
| 3) трифенилфосфин | – 0,02 г. |

Приборы и оборудование: круглодонная трехгорлая колба объемом 100 мл; стеклянная механическая мешалка с герметическим затвором; обратный холодильник; трубка для ввода формальдегида; две склянки Дрекселя; воронка Бюхнера; круглодонная колба из тугоплавкого стекла для пиролиза формальдегида объемом 100 мл; термометр до 250°C; ванна для охлаждения (NaCl со льдом).

Порядок выполнения работы

1. Собрать установку.
2. Провести синтез полиформальдегида.
3. Определить выход полимера.
4. Определить молекулярную массу полученного полимера.

Методика работы

Полимеризацию формальдегида в газовой фазе проводят на установке, изображенной на рис. 5.

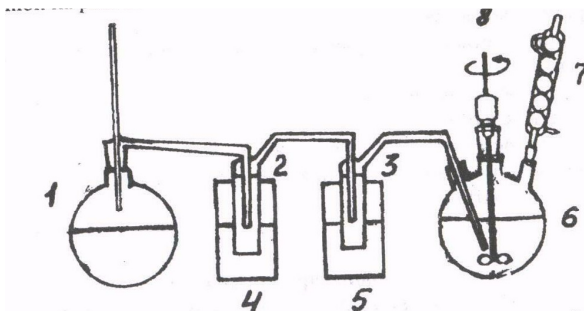


Рис. 5. Прибор для получения полиформальдегида в газовой фазе: 1- круглодонная колба; 2, 3 – ловушки (склянки Дрекслея); 4,5 – химические стаканы; 6 – круглодонная трехгорлая колба; 7 – обратный холодильник; 8 – мешалка с гидрозатвором.

Безводный параформальдегид помещают в круглодонную колбу и подвергают пиролизу, нагревая при 180°C . Выделяющиеся при этом пары проходят через ловушки (склянки Дрекслея), помещенные в охлаждающую смесь (лед с солью) с температурой -20°C . К ловушкам присоединяют трехгорлую реакционную колбу, в которую заливают пентан и трифенилфосфин. Пары формальдегида проходят в реакционную среду, которая подвергается энергичному перемешиванию. Реакционная колба находится при комнатной температуре. По мере пропускания паров через реакционную смесь образуется белый порошкообразный продукт.

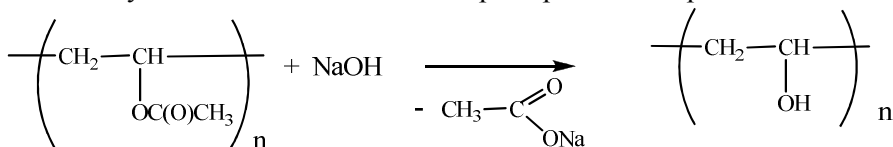
Рассчитывают выход полимера.

Вискозиметрическим методом определяют молекулярную массу полученного полиформальдегида (методика приведена в главе 7.2.2).

Лабораторная работа 2

Получение поливинилового спирта щелочным методом

Получение поливинилового спирта проводят по реакции:



Цель работы: получить поливиниловый спирт щелочным методом, определить содержание ацетильных и гидроксильных групп в полимере.

Реактивы:

- 1) поливинилацетат – 30 г;
- 2) гидроксид калия кристаллический – 22,5 г;
- 3) этанол для растворения щелочи – 190 г;
- 4) этанол для растворения поливинилацетата – 90 г;
- 5) индикаторная бумага.

Приборы и оборудование: круглодонная трехгорлая колба объемом 500 см³; стеклянная мешалка; капельная воронка объемом 100 см³; воронка Бюхнера; вакуум-эксикатор; термостат; два химических стакана объемом 250 см³.

Порядок выполнения работы

1. Собрать установку.
2. Провести синтез поливинилового спирта.
3. Высушить полимер.
4. Определить выход полимера.
5. Определить содержание ацетильных и гидроксильных групп в полимере.

Методика работы

Поливиниловый спирт получают на установке, изображенной на рис.6.

22,5 г гидроксида калия растворяют в 190 г этанола и помещают в круглодонную колбу объемом 500 см³, снабженную стеклянной мешалкой. Включают перемешивание.

В другом химическом стакане объемом 250 см³ растворяют 30 г поливинилацетата в 90 г этанола. Полученный раствор вливают в капельную воронку и добавляют по каплям в щелочной раствор.

Проводят реакцию омыления при комнатной температуре в течение 1,5-2,0 часов. Осевший на дно колбы поливиниловый спирт отфильтровывают и промывают в стаканчике спиртом до нейтральной реакции промывного раствора, которую оценивают с помощью индикаторной бумаги. Полученный продукт сушат до постоянного веса при 40-50°C в термостате. Определяют выход полимера. Проводят анализ на содержание ацетатных и гидроксильных групп (методики определения приведены в главах 8.2 и 8.3).

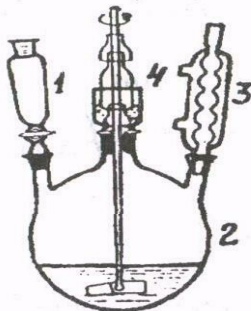


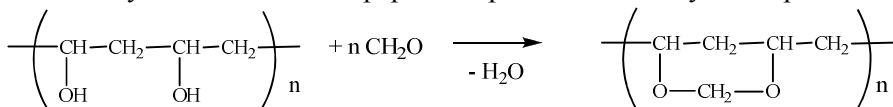
Рис. 6. Лабораторная установка для синтеза поливинилового спирта:

1— градуированный мерник раствора; 2— круглодонная трехгорлая колба; 3— обратный холодильник; 4— мешалка с глицериновым затвором

Полученный поливиниловый спирт используют для получения тройного сополимера типа метилметакрилата со стиролом и нитрилом акриловой кислоты (МСН) суспензионным методом и для получения поливинилформалья в растворе.

Лабораторная работа 3 **Получение поливинилформалья в растворе**

Получение поливинилформалья проводят по следующей реакции:



Цель работы: получить поливинилформаль реакцию ацетилирования, оценить его растворимость, определить содержание простых эфирных (формальных) групп.

Реактивы:

- | | |
|---|------------------------|
| 1) поливиниловый спирт | – 9 г; |
| 2) этанол | – 20 г; |
| 3) метиленхлорид | – 20 г; |
| 4) 40 % раствор формалина | – 10 см ³ ; |
| 5) серная кислота (плотность $d=1840$ кг/м ³) | – 0,1 г. |

Приборы и оборудование: трехгорлая круглодонная колба объемом 100 см³, стеклянная мешалка с герметическим затвором, обратный холодильник, воронка Бюхнера, водяная баня, термошкаф, вакуум-эксикатор.

Порядок выполнения работы

1. Собрать установку.
2. Провести синтез поливинилформаль.
3. Высушить полимер.
4. Определить выход полимера, его растворимость.
5. Определить содержание простых эфирных (формальных) групп (глава 8.4).

Методика работы

Поливинилформаль получают на установке, изображенной на рис.7.

В трехгорлую круглодонную колбу помещают этанол, формалин и серную кислоту. Включают мешалку и вводят поливиниловый спирт.

После интенсивного перемешивания в течение 5-10 минут пускают воду в холодильник, и колбу начинают подогревать на водяной бане, постепенно доводя температуру до 75°C. При этой температуре реакцию ацетилирования проводят 3-4 часа до образования прозрачного раствора поливинилформаль.

Полученный полимер высаживают путем выливания при постоянном перемешивании полученного раствора в трехкратный избыток воды, промывают в стакане 2 – 3 раза водой, декантируют и сушат в вакуум-эксикаторе или сушильном шкафу при температуре не выше 60°C до постоянного веса.

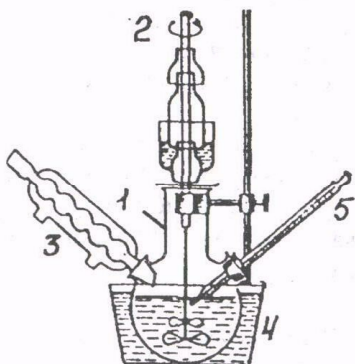


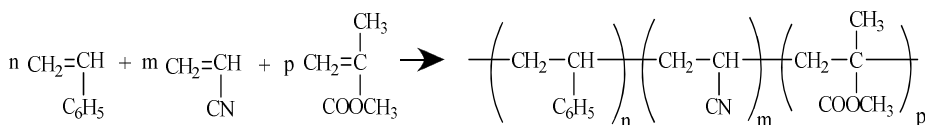
Рис. 7. Установка для синтеза поливинил-формаль:

- 1- трехгорлая круглодонная колба;
 2- стеклянная мешалка с гидроза-
 твором;
 3- обратный холодильник;
 4- водяная баня;
 5- термометр.

Правильно приготовленный продукт представляет собой порошок белого цвета, растворимый в смеси этанола с бензином, хлористом метиле, хлороформе. Определяют выход поливинилформаль, растворимость и содержание формальных групп (глава 8.4). Из полученного поливинилформаль изготавливают электроизоляционный лак путем растворения полимера в креозоле. Покрывают полученным лаком провод или пластину окунанием с последующим высушиванием до постоянного веса при 70°C в термостате, помещенном в вытяжной шкаф.

Лабораторная работа 4

Получение тройного сополимера типа МСН* суспензионным методом



Тройной сополимер типа МСН получают по схеме:

Цель работы: получить сополимер МСН суспензионным методом

* Метилметакрилат со стиролом и нитрилом акриловой кислоты

** Смотри правила работы с пероксидами (глава 9.6)

Реактивы:

- 1) свежеперегнанные мономеры:
 - а) стирол – 5 г;
 - б) метилметакрилат – 3 г;
 - в) акрилонитрил – 2 г;
- 2) поливиниловый спирт – 0,34 г;
- 3) пероксид бензоила – 0,2 г;
- 4) дистиллированная вода – 70 см³.

Приборы и оборудование: прибор для гранульной (суспензионной) полимеризации (рис. 8) - реактор диаметром 4,5 см и высотой 19,0 см с боковым отводом, герметическим затвором, механической мешалкой и обратным холодильником; водяная баня – стакан емкостью 1000-2000 см³; воронка Бюхнера; колба Бунзена; химический стакан объемом 50 см³.

Порядок выполнения работы:

1. Собрать установку.
2. Провести суспензионную «гранульную» полимеризацию сополимера.
3. Рассчитать выход сополимера.
4. Определить средневязкостную молекулярную массу.

Методика работы

Синтез тройного сополимера типа МСН проводят на установке для получения полимеров в гранулах, изображенной на рис.4.

Поливиниловый спирт (стабилизатор суспензии) растворяют в воде при 60 °С в химическом стакане при перемешивании, подогревая на электрической плитке до 60 °С и затем полученный раствор стабилизатора помещают в реактор-полимеризатор.

Отдельно в химическом стакане в смеси мономеров растворяют пероксид бензоила до его полного растворения. Полученный раствор инициатора в мономерах заливают в реактор с поливиниловым спиртом, охлажденный до комнатной температуры. Далее включают мешалку, пускают воду в обратный холодильник и нагревают реактор до 80 °С в течение 2 часов. Затем температуру поднимают до 90 °С и продолжают процесс еще в течение 1-2 часов.

Скорость мешалки регулируют таким образом, чтобы смесь мономеров разбивалась на отдельные гранулы небольшой величины, не соединяясь в общую массу. При большой скорости перемешивания

может происходить налипание полимера на стенках, реактора, а при малых скоростях – на мешалке. Установленную постоянную скорость мешалки необходимо поддерживать в течение всего процесса полимеризации, не допуская перерыва в работе и остановки мешалки во избежание слипания гранул и образования комка полимера. Контролем окончания реакции служит опускание гранул полимера на дно реактора вследствие увеличения их плотности. Если при остановке мешалки гранулы не опускаются, то процесс сополимеризации продолжают.

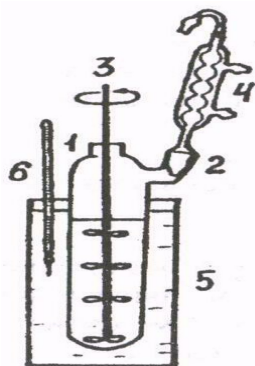


Рис.8. Прибор для получения полимеров в гранулах:

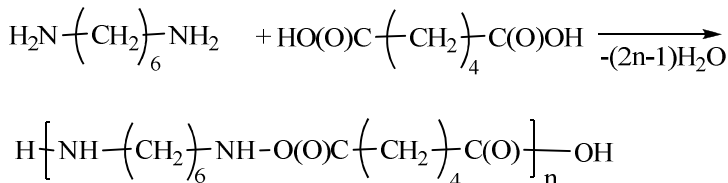
- 1- реактор;*
- 2- боковой отвод;*
- 3- механическая мешалка;*
- 4- обратный холодильник;*
- 5- водяная баня; 6- термометр.*

После полимеризации определяют выход полимера по отношению к смеси мономеров и средневязкостную молекулярную массу (глава 7.2.2).

При оформлении работы следует рассчитать мольное соотношение мономеров, участвующих в реакции.

Лабораторная работа 5
Получение полиамида 66 (П-66, анид, нейлон) из соли гексаметиленадипината в растворе

Реакция протекает по схеме:



Цель работы: исследовать кинетику линейной поликонденсации; получить полигексаметиленадипинамид (полиамид 66, анид, нейлон) и определить его характеристики.

Реактивы:

- | | |
|---------------------------|-------------------------|
| 1) адипиновая кислота | – 11,00 г; |
| 2) гексаметилендиамин | – 8,70 г; |
| 3) этанол | – 160 см ³ ; |
| 4) м-крезол | – 20 см ³ ; |
| 5) дистиллированная вода; | |
| 6) инертный газ. | |

Приборы и оборудование: три стеклянные стакана объемом 250 см³; воронка Бюхнера; капельная воронка объемом 50 см³; трехгорлая колба емкостью 150 см³ с механической мешалкой; трехгорлая колба емкостью 50 см³; термометр на 250⁰С; баня со сплавом Вуда; шпатель; часовое стекло.

Порядок выполнения работы

1. Получить соль гексаметиленадипината (соль АГ).
2. Провести синтез полиамида 66.
3. Рассчитать выход полимера.
4. Определить содержание концевых функциональных групп и молекулярной массы полиамида.

Методика работы

Соль АГ готовят на установке, изображенной на рис. 9. Адипиновую кислоту в количестве 11, 00 г (0,96 моль) растворяют в стакане

в 85 см^3 этанола. Раствор фильтруют на воронке Бюхнера и переливают в трехгорлую колбу емкостью 150 см^3 , снабженную механической мешалкой. Отдельно в химическом стакане растворяют $8,70 \text{ г}$ ($0,08$ моль) гексаметилендиамина в смеси 25 см^3 этанола и 9 см^3 дистиллированной воды. Полученный раствор диамина отфильтровывают и с помощью капельной воронки при комнатной температуре вводят при интенсивном перемешивании в течение 15 минут в раствор кислоты. Перемешивание продолжают в течение 2 часов. Образовавшийся осадок соли АГ отделяют декантацией, фильтруют на воронке Бюхнера, дважды промывают 25 мл этанола и сушат на воздухе. Полученный продукт – гексаметиленадипинат (соль АГ) представляет собой бесцветные кристаллы с температурой плавления $190\text{--}191^\circ\text{C}$.

Полиамид 66 синтезируют на установке, изображенной на рис. 9.

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 50 см^3 , снабженную мешалкой, термометром, барботером для ввода инертного газа, и обратным холодильником, загружают 16 г соли АГ, 20 см^3 *m*-крезола, включают мешалку, пускают воду в холодильник и в непрерывном токе инертного газа нагревают содержимое колбы в бане со сплавом Вуда до $210\text{--}220^\circ\text{C}$. Через 60 и 120 минут после растворения соли АГ отбирают пробы для анализа.

Перед отбором проб выключают мешалку, в реакционную смесь вводят стеклянную трубку и отбирают в нее около 2 см^3 реакционной смеси и быстро выдувают ее с помощи резиновой груши в предварительно взвешенную на аналитических весах колбу емкостью 50 см^3 . После отбора последней пробы вместо мешалки к реактору присоединяют водоструйный насос и при вакууме* нагревают реакционную смесь еще 1 час.

* Вакуум поддерживают такой, чтобы реакционная смесь сильно не пузырилась.

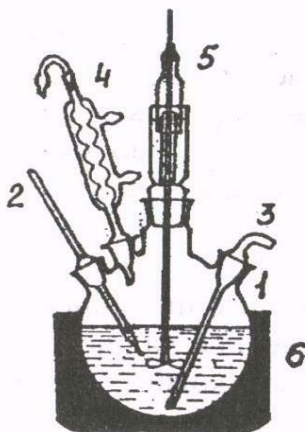


Рис. 9. Установка для синтеза полиамида 66:

- 1– круглодонная колба;
 2– термометр; 3 – барботер;
 4–обратный холодильник;
 5– стеклянная мешалка с гидроза-
 твором;
 6 – баня со сплавом Вуда

По окончании поликонденсации расплав полимера выливают в фарфоровую чашку. В полученном полимере и отобранных пробах (высушенных при 100°C до постоянного веса) по заданию преподавателя определяют аминное или кислотное число (глава 8.5) и определяют молекулярную массу (глава 7.1.2). На основании расчетов содержания функциональных групп строят кинетическую кривую зависимости изменения степени поликонденсации полимера от времени проведения реакции.

Лабораторная работа 6

Получение олигомера каталитической деструкцией линейного алифатического полиэфира в растворе

Цель работы: получить олигомер алифатического полиэфира, определить изменение молекулярной массы линейного полиэфира в результате гидролитической деструкции.

Реактивы:

- | | |
|--|-----------------------|
| 1) линейный полиэфир | |
| (по заданию преподавателя) | – 6 г; |
| 2) этанол | – 40 см^3 ; |
| 3) 30% водный раствор серной кислоты | – $0,5\text{ см}^3$; |
| 4) 0,1 N спиртовый раствор гидроксида калия. | |

Приборы и оборудование: две круглодонные колбы объемом 100 см^3 ; два химических стакана объемом 250 см^3 ; пипетки объемом 5 см^3 ;

мерный цилиндр объемом 10 см³; воронка Бюхнера; колба Бунзена; чашка Петри; два обратных холодильника; водяная баня; шесть часовых стекол; шпатель.

Порядок проведения работы:

1. Провести гидролитическую деструкцию полиэфира.
2. Определить кислотное число полиэфира в пробах реакционной смеси.
3. Определить молекулярную массу полиэфира в процессе деструкции по кислотному числу.

Методика работы

Деструкцию линейного алифатического полиэфира проводят на установке, изображенной на рис. 6.

В две колбы помещают по 20 см³ этилового спирта и по 3 г линейного полиэфира, который растворяют при комнатной температуре и медленном перемешивании. После растворения полиэфира в одну из колб добавляют 0,5 см³ 30% раствора серной кислоты. Колбы соединяют с обратными холодильниками и нагревают на водяной бане при 40 °С. В ходе реакции через каждый час отбирают по 2 см³ пробы реакционной смеси и помещают в химические стаканы. В стаканы с отобранными пробами добавляют по 25 см³ дистиллированной воды для осаждения полимера. Выделившийся полимер отфильтровывают и высушивают.

Определяют кислотное число полимера и его молекулярную массу (главы 8.1 и 7.1.1). Результаты эксперимента вносят в табл. 3.

На основании полученных данных строят графики изменения молекулярной массы в процессе деструкции в отсутствии и в присутствии катализатора.

Таблица 3. Условия каталитической деструкции полиэфира и свойства полученного полимера

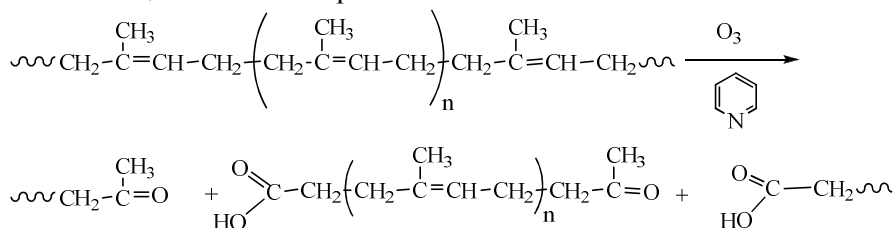
Навеска, г			№ пробы	Время реакции, мин	Кислотное число	ММ
Полиэфир	Растворитель	Катализатор				

В отчете по лабораторной работе привести схему реакции гидролитической деструкции полиэфира, сравнить молекулярную массу полиэфира исходного и после деструкции.

Лабораторная работа 7 **Получение цис-1,4-олигоизопрена озонолитической деструкцией** **каучука СКИ-3**

Цель работы: озонолитической деструкцией каучука СКИ-3 в растворе получить функционализированный цис-4,1-олигоизопрен и определить его характеристики.

Реакция озонлиза протекает по схеме:



Реактивы:

- | | |
|--------------------------------|-------------------------|
| 1) каучук СКИ-3 | - 10 г, |
| 2) пиридин | - 11,1 г, |
| 3) хлороформ | - 500 см ³ , |
| 4) 0,1 N раствор NaOH в спирте | - 100 см ³ , |
| 5) фенолфталеин | |

Приборы и оборудование: установка для получения озона (озонатор), реактор для озонирования объемом 500 см³, круглодонная колба объемом 500 см³, пять плоскодонных колб объемом 50 см³, пипетка объемом 5 см³, цилиндр мерный емкостью 25 см³, бюретка объемом 25 см³, роторный вакуум-испаритель.

Порядок проведения работы:

1. Приготовить раствора каучука.
2. Провести озонирование раствора каучука с контролем за ходом реакции.
3. Отогнать растворитель и выделить продукт реакции.
4. Записать ИК-спектр цис-4,1-олидиена с концевыми функциональными группами.

6. Построить кинетическую кривую накопления карбоксильных групп в ходе реакции.

Установка для получения озона и общая методика озонирования

Для получения озона и проведения реакций озонлиза применяется следующая установка (рис. 10).

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.

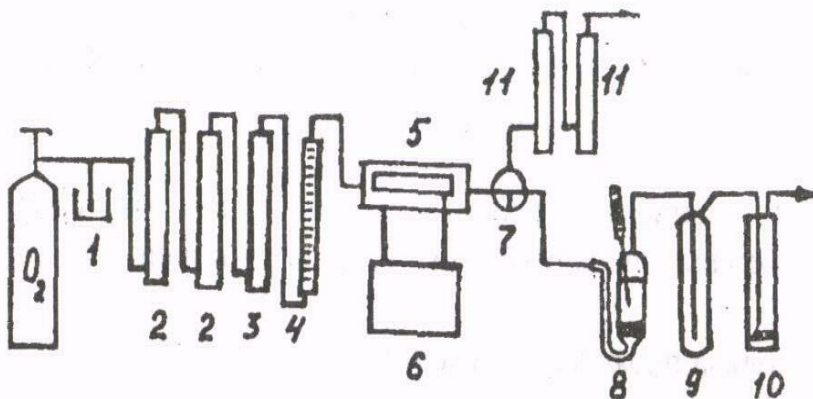


Рис. 10. Схема установки для озонирования:

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;

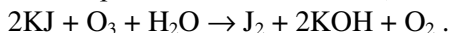
9 – ловушка; 10 – промывная склянка с КJ; 11 – колонки для разложения озона

Предохранитель избыточного давления (1) заполняется ртутью на 3–4 см по высоте. Наполненная стеклянной ватой осушительная колонка (3) предохраняет кислород от захвата пылеобразного осушителя. Ротаметр (4) позволяет контролировать расход озонкислородной смеси. Проходя через разрядную трубку 5, подключенную к высоковольтному трансформатору (6), часть (1–5%) кислорода превра-

щается в озон. Трехходовой кран (7) позволяет направлять озонкислородную смесь в атмосферу через вытяжной шкаф или реактор (8). Перед выбросом в атмосферу озон разрушают в осушительных колонках (11), заправленных 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 озонлиза, 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 (приложение 5).

Методика работы

10 г каучука СКИ-3 растворяют в 300 см³ хлороформа в круглодонной колбе объемом 500 см³. Реактор 8 (рис. 6) подключают к установке для озонирования, устанавливают требуемый расход газовой смеси и заливают раствор каучука в реактор, добавляют в раствор каучука 11,1 г (11,3 см³) пиридина и включают трансформатор (6). Озонирование ведут при 20⁰С. 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 озонлиза каучука 1,5; 2,5; 5,0; 7,5 и 10%. 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 - 70⁰С в течение 60 - 80 минут и вновь титруют раствором щелочи до слабо-розовой окраски. Результаты измерений заносят в табл. 4.

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

Таблица 4. Форма записи результатов

№ пробы	Степень озонолиза, %	Время озонолиза, мин.	Кол-во щелочи, пошедшей на 1-е титрование	Кол-во Щелочи, пошедшей на 2-е титрование	Содержание групп $\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{=O} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ до термообработки, %мас.	Содержание групп $\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{=O} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ после термообработки, % мас.

Время, необходимое для достижения необходимой степени озонолиза определяют по формуле

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

где m_k - масса навески каучука, г; M_k - молекулярная масса мономерного звена каучука; X_{oz} - степень озонолиза (1,0, 2,5, 5,0, 7,5 и 10 %); Q_{oz} - производительность озонатора, моль O_3 /мин.

Содержание карбоксильных групп в олигомере определяют по формуле $C_{COOH} = \frac{(V_2 - V_1) \cdot F \cdot 0,0045}{m_{np}} \cdot 100$, % мас,

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 (г), которая определяется по формуле

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

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 цис-4,1-олигоизопрене в координатах $C(O)OH - t_{оз} (X_{оз})$.

Полученный олигомер характеризуют содержанием цис-1,4-звеньев и функциональных групп. Для этого снимают ИК-спектр в пленке синтезированного цис-4,1-олигодиена с концевыми функциональными группами и определяют содержание различных звеньев в цепи по их характеристическим частотам (табл. 5).

ММР синтезированного функционального цис-4,1-олигоизопрена определяют на жидкостном гель-хроматографе.

Таблица 5. Характеристические частоты

Тип звена или группы атомов	Характеристическая частота, см^{-1}
1,2-звенья	909
3,4 – звенья	888
цис-1,4-звенья	1315, 1127
транс-1,4-звенья	1325, 1148
-C=O	1700 – 1750
-OH	3000 – 3600

Лабораторная работа 8

Получение эпоксида ЭД-20 и изготовление клея на его основе

Цель работы: получить эпоксид ЭД-20, провести его отверждение и приготовить клей на его основе.

Реактивы:

- 1) Дифенилолпропан – 20 г;
- 2) NaOH – 7,73 г;
- 3) эпихлоргидрин – 16,2 г;

- Приборы и оборудование:* четырехгорлая колба объемом 250 см³; обратный холодильник; стеклянная мешалка; капельная воронка объемом 50 см³; термометр; делительная воронка; воронка Бюхнера; пробирка емкостью 20 см³; стеклянная палочка диаметром ~0,4 см; металлическая пластинка; фарфоровая чашка; вакуум-сушильный шкаф; водяная баня; фарфоровый шпатель; две пластины из дюралюминия; струбцина; пресс с обогреваемыми плитами; жестяная или алюминиевая форма.

$$\text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{CH} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{CH}_2\text{OH} + \text{HO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OH} \longrightarrow$$

$$\text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{CH} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{CH}_2 \left[\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CH}_2 \right]_n \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CH}_2$$

1. Синтезировать эпоксид ЭД-20.
2. Провести отверждение эпоксида.
3. Приготовить клей горячего или холодного отверждения (по заданию преподавателя).
4. Оценить свойства клеевого шва.

44

Затем в колбу добавляют вторую порцию раствора щелочи (2 г NaOH в 6 см³ дистиллированной воды) и продолжают нагревание еще 30 мин при 80 °С. Далее вводят в колбу третью порцию раствора щелочи (0, 73 г NaOH в 25 см³ дистиллированной воды), повышают температуру реакции до 95°С и нагревают еще 1 час.

Полученный смолообразный продукт извлекают из колбы, промывают несколько раз в фарфоровой чашке водой, нагретой до 50°С, до нейтральной реакции промывных вод (оценивают с помощью индикаторной бумаги). Для удаления воды продукт реакции подсушивают в вакуум-сушильном шкафу при 500 мм рт. ст. и получают жидкую смесь олигомеров, которую сохраняют для выполнения последующих работ.

Для получения твердого продукта олигоэпоксид подсушивают при 130 °С. Полученный после сушки продукт имеет светло-желтый цвет; растворим в ацетоне.

Для отверждения олигомеров вводят около 5 % гексаметилендиамина и нагревают до 160 °С в пробирке или в виде пленки на металлической пластине.

II. Приготовление клея на основе олигоэпоксидов

Эпоксидные клеи применяют для склеивания стекла, пластиков, металлов, дерева. Клеевой шов выдерживает действие щелочей, кислот, растворителей, вибрационные нагрузки. Достоинство клеев на основе полиэпоксидов – возможность осуществления склейки без применения высокого давления.

Клеи изготавливают из чистых полиэпоксидов и модифицированных полиамидами, фенолформальдегидными, полисульфидными, кремний-органическими и другими полимерами. Применяют минеральные наполнители, повышающие теплостойкость клеев и снижающие их усадку.

Клей готовят как горячего, так и холодного отверждения. Первый дает более прочный клеевой шов. В первом случае предел прочности при сдвиге составляет 35 мПа, во втором – 10 мПа. Склеивание осуществляют напылением сухого клея, нанесением жидкого клея в виде раствора или расплава.

Введение фенолформальдегидных резолов улучшает теплостойкость в пределах до 260 °С и морозостойкость до -55°С. Эластичность эпоксидных клеев повышают введением полисульфидов (тиоколов),

[illegible]

лендиамином). Полученную массу выливают в жестяную или алюминиевую форму для отвержения.

Определяют время гелеобразования клеевой композиции по окончанию каплепадения. Для этого в течение каждые 10 мин в реакционную массу на глубину 0,5-1,0 см опускают стеклянную палочку диаметром около 0,4 см. Затем поднимают ее над формой для отвержения и отмечают момент прекращения скапывания реакционной массы с поверхности стеклянной палочки. Данное время принимают за время гелеобразования.

Форму с эпоксидной композицией оставляют для отвержения при комнатной температуре на 24 часа. После отвержения композиции определяют содержание гель- и золь-фракции в образце (глава 9.11).

3 ВЫДЕЛЕНИЕ И ОЧИСТКА ПОЛИМЕРОВ

3.1 Выделение полимера из раствора и концентрирование латекса

Если в процессе образования полимеры выпадают в нерастворимый осадок (полимеризация с осаждением, суспензионная полимеризация, поликонденсация на границе раздела фаз), то выделение их из растворов не представляет никаких трудностей. Образовавшийся продукт отфильтровывают или отделяют от растворителя центрифугированием. Промышленный метод выделения полимера, как правило, совмещен с дегазацией. Отгонка летучих веществ, иногда называемая дегазацией, преследует две главные задачи: извлечение из полимеризата растворителя и незаполимеризованного мономера с целью последующей их регенерации и получение твердого каучука в виде крошки, содержащей минимальное количество летучих веществ, и пригодной для дальнейшей переработки – сушки и брикетирования. Дегазация сильно осложняется высокой вязкостью полимеризата и пониженным давлением паров летучих веществ над растворами каучука и требует специальных приемов. Эти приемы заключаются, прежде всего, в диспергировании полимеризата в нагретой воде и далее в осуществлении многоступенчатого процесса обработки полученной крошки каучука. Обычно используется паро-водная дегазация.

Удаление из полимеризата растворителя, незаполимеризованных мономеров, а также летучих примесей является одним из наиболее важных и сложных технологических процессов производства каучу-

ков методом полимеризации в растворах. Содержание полимера в полимеризате составляет всего лишь 10-15 % мас., поэтому объемы удаляемых летучих веществ очень велики и аппаратура, предназначенная для этого процесса, занимает значительное место в системах производства каучуков методом полимеризации в растворах.

Диспергирование проводят с помощью специальных устройств – крошкообразователей, самым простым из которых является фильера, через которую полимеризат подается в сосуд с горячей водой. Многоступенчатость достигается последовательной обработкой полученной крошки паром в двух-трех аппаратах специальной конструкции.

Основными показателями, характеризующими процесс дегазации, служат расход теплоты (пара, горячей воды) и степень дегазации – остаточное содержание летучих веществ в каучуке.

Расход теплоты определяется по уравнению:

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3,$$

где Q_1 и Q_2 – расходы теплоты на подогрев и испарение растворителя (Дж/г), Q_3 – расход теплоты на подогрев полимера (Дж/г).

$$Q_1 = g_p c_p (t_{\text{кон}} - t_{\text{нач}});$$

$$Q_2 = q_p (g_p - g_k);$$

$$Q_3 = g_k c_k (t_{\text{кон}} - t_{\text{нач}}),$$

где g_p и g_k – массы полимеризата (раствора) и каучука (г); c_k и c_p – удельные теплоемкости растворителя и каучука (Дж/г·°C); $t_{\text{кон}}$ и $t_{\text{нач}}$ – конечная и начальная температура полимеризата.

Степень дегазации α может быть определена по количеству отогнанных летучих веществ или по содержанию летучих веществ в крошке:

$$\alpha = g_{\text{отогн}} / (g_p - g_k),$$

$$\alpha = x_k / x_p,$$

где $g_{\text{отогн}}$ – масса отогнанного растворителя (г); x_k и x_p – содержания летучих веществ в крошке и растворе (доли).

Одним из способов получения полимеров является полимеризация в эмульсии (водно-дисперсионная полимеризация, на сленге заводских технологов – латексная полимеризация). Латексом называют водную дисперсию полимера. По форме частицы каучука в латексе (глобулы) большей частью шарообразны. Размеры глобул неодинаковы, и это означает, что латекс является полидисперсной системой. Устойчивость латекса как дисперсной системы определяют два основных фактора: наличие у глобул защитной оболочки и отрицательного (в отдельных случаях положительного) заряда. При определенных ус-

ловиях латекс начинает коагулировать: водная система необратимо разделяется на две фазы – полимерную (в виде крошки, комка, сгустка) и водную, называемую серумом.

Ввиду невысокой агрегативной устойчивости водных дисперсий полимеров в процессе их хранения возможно самопроизвольное расслаивание. Разделение латекса на более плотный слой ("сливки") и слой с пониженным содержанием полимера («серум») происходит по закону Стокса:

$$v = d^2(\rho_0 - \rho)g / 18\eta$$

где v - скорость седиментации; d – эффективный диаметр частиц; ρ_0 и ρ - плотность среды и дисперсной фазы (с сольватными оболочками); g – ускорение силы тяжести; η - динамическая вязкость латекса.

Самопроизвольное расслаивание латекса с относительно большой величиной частиц происходит настолько медленно, что не может быть использовано в производственных условиях. Многие синтетические латексы вообще не расслаиваются, даже при длительном хранении. Поэтому латексы часто для более эффективного использования в производстве тонкостенных изделий, искусственных кож и т. д. или перед выделением из них полимера подвергают концентрированию различными методами, наибольшее применение получило концентрирование сливкоотделением, центрифугированием, выпариванием (ревертекс-процесс), отстаивание, электродекантация и фильтрование.

Процесс расслаивания ускоряется, если агрегировать латексные частицы, например, путем добавления к латексу специальных агентов сливкообразования, к которым относятся такие вещества, как желатин, соли альгиновой кислоты, пектин, некоторые производные целлюлозы и др. Механизм действия этих агентов состоит в обратной агрегации частиц, связанной с взаимодействием агентов сливкоотделения с эмульгатором, адсорбированным на поверхности латексных частиц. Образующиеся при этом агрегаты включают большое количество частиц вместе с сольватными оболочками, а поэтому их размеры значительно больше размеров исходных частиц, вследствие чего процесс расслоения сильно ускоряется. Агрегация частиц происходит тем лучше, чем больше добавлено "сливкоотделителя", но введение этих агентов в большом количестве значительно повышает вязкость системы, что затрудняет процесс разделения. Следовательно, должна существовать оптимальная концентрация "сливкообразователя", при которой достигается наилучший эффект при отстаивании. Оптимальное

количество зависит от природы исходного латекса, в частности, от его вязкости, концентрации и размеров латексных частиц.

Одним из методов концентрирования синтетических латексов является перемешивание и охлаждение латекса до температуры желатинизации, с последующим отстаиванием "сливок" и отделением сывотки. Этот метод называется методом "точки загустевания". Под терминами "загустевание" и "желатинизация" подразумевается повышение вязкости латекса до таких пределов, когда он превращается в сплошную массу. Этот термин употребляется независимо от того, является ли процесс обратимым или необратимым. "Точка загустевания" – это температура, при которой латекс желатинирует, то есть становится настолько вязким, что перестает течь под действием тяжести.

Лабораторная работа 9

Выделение каучука из раствора методом водной дегазации полимера

Цель работы: выделение каучука из раствора полимера методом водной дегазации. Составление теплового и материального балансов. Определение расхода теплоты и степени дегазации.

Реактивы:

- 1) раствор каучука (по заданию);
- 2) вода дистиллированная;
- 3) гексан - $q_p=31,55$ кДж/моль; $c_p=2,51$ Дж/г·°С; $d_{4}^{25}=0,655$ г/см³.

Приборы и оборудование: бюретка объемом 50 см³; бюкс емкостью 50 см³; воронка Бюхнера; водоструйный насос; капельная воронка объемом 50 см³; круглодонная трехгорлая колба объемом 250 см³; водяная баня; мешалка с глицериновым затвором; холодильник-конденсатор; приемная бюретка; термометр; электрическая плитка.

Порядок выполнения работы:

1. Приготовить раствор полимера (5 % мас).
2. Провести выделение полимера.
3. Высушить полимер.
4. Составить материальный и тепловой балансы.

Методика работы

Лабораторная установка для водной дегазации полимера представлена на рис. 11.

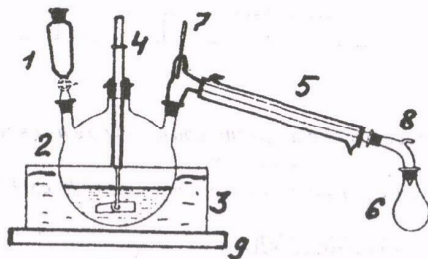


Рис. 11. Лабораторная установка для водной дегазации полимеризата: 1- градуированный мерник раствора (капельная воронка); 2- дегазатор (круглодонная трехгорлая колба); 3- термостат (водяная баня); 4- мешалка с глицериновым затвором; 5- холодильник-конденсатор; 6- приемная бюретка; 7- термометр; 8- аллонж; 9- электрическая плитка

В мерник (1) заливают 50 см^3 3-5% раствора каучука в *n*-гексане. Заполняют колбу (2) водой с температурой $80-90^\circ\text{C}$ до сливного патрубка. Включают охлаждение холодильника-конденсатора (5), присоединяют приемник (6). При перемешивании начинают подачу раствора каучука из мерника через фильеру в колбу. Отмечают время начала подачи раствора и регулируют скорость подачи краном по количеству капель, выходящих из фильеры (20 капель в минуту).

После пропускания через фильеру всего раствора замечают время и затем продолжают перемешивать раствор до полного удаления растворителя. Измеряют количество конденсата, собравшегося в приемной бюретке (6), сливают отстоявшуюся воду и измеряют количество отогнанного *n*-гексана.

Далее суспензию из колбы фильтруют через воронку Бюхнера с фильтром (отделяют крошку каучука от воды). Крошку переносят в бюкс, взвешивают и сушат в термостате при температуре $70-80^\circ\text{C}$ до постоянной массы каучука. По полученным данным составляют материальный и тепловой балансы дегазации и вычисляют степень дегазации для различных скоростей подачи раствора каучука.

Полученные данные вносят в табл. 6 и 7.

*Таблица 6. Дегазация раствора каучука в *n*-гексане.*

Температура воды, _____ $^\circ\text{C}$. Концентрация каучука в растворе, _____ C (г/см^3 , %)

Подача Раствора				Масса кон- денсата, г		Масса крошки, г	
Скорость, кап/мин	На- чало, мин	Окон- чание, мин	Коли- чество, г	н- гексан	вода	Влаж- ной	Сухой

Таблица 7. Тепловой баланса процесса дегазации раствора каучука в н-гексане

Температура воды, __t°C. Концентрация каучука в растворе, __С (г/см³, %)

Расход теплоты, кДж/г			Степень дегаза- ции, %
на подогрев растворителя	на испарение растворителя	на подогрев крошки	

Лабораторная работа 10

Концентрирование латекса методом сливкоотделения

Цель работы – проведение концентрирования латекса методом сливкоотделения, выявление оптимального рецепта "сливкообразователя".

Вариант 1

Концентрирование латекса методом сливкоотделения при комнатной температуре

Реактивы:

- 1) латекс - 60 г (по заданию преподавателя);
- 2) 5% раствор альгината натрия;
- 3) 10% раствор карбоната натрия.

Приборы и посуда: весы аналитические, делительная воронка, аппарат для встряхивания, химический стакан

Порядок работы:

1. Вычислить необходимое количество растворов альгината и карбоната натрия
2. Взвесить латекс в конической колбе
3. Слить растворы альгината и карбоната натрия ("сливкообразователя")
4. Прилить раствор "сливкообразователя" к латексу
5. Определить сухой остаток в концентрате и серуме
6. Сделать вывод об оптимальном соотношении альгината и карбоната натрия

Методика работы

60г латекса с известным содержанием сухого вещества заливают в делительную воронку и приливают к нему медленно при слабом встряхивании смешанный раствор альгината и карбоната натрия в количестве, соответствующему рецепту (по указанию преподавателя). Воронку с латексом укрепляют в аппарате для встряхивания и перемешивают 30 мин. Затем воронку устанавливают вертикально. Через 12-18 часов сливают из воронки нижний слой – концентрат в химический стакан и взвешивают. Определяют сухой остаток в концентрате и серуме. Данные вносят в таблицу 8.

Таблица 8. Исходные и экспериментальные данные для материального баланса.

Показатели	№ опыта		
	1	2	3
Исходный латекс			
масса пробы, г			
массовая доля сухого остатка, %			
масса сухого вещества в пробе, г			
5% раствор альгината натрия			
масса добавленного раствора, г			
масса сухого вещества в веденном растворе, г			

10% раствор карбоната натрия			
масса добавленного раствора, г			
масса сухого вещества в веденном растворе, г			
Концентрат			
масса, г			
массовая доля сухого остатка, %			
масса сухого вещества, г			
Серум			
масса, г			
массовая доля сухого остатка, %			
масса сухого вещества, г			

Составляют материальный баланс по сухому веществу.

Рецепт "сливкообразователя": 0,5 - 0,7% альгината натрия (в расчете на водную фазу латекса), 0,7 - 0,9% карбоната натрия.

Вариант 2

Концентрирование латекса методом желатинизации

Реактивы:

1) бутадиенстирольный (дивинилстирольный) латекс

Приборы и посуда: воронка делительная, мешалка, баня для охлаждения латекса льдом.

Методика работы

60 г латекса с известным содержанием сухого вещества заливают в делительную воронку. Воронку закрепляют на штативе. Перемешивают латекс при охлаждении в бане со льдом до температуры

загустевания или, что еще лучше, на несколько градусов ниже этой температуры. По достижении требуемой температуры перемешивание латекса продолжают, пока не начнется агломерирование частиц в небольшие крупинки, после чего перемешивание прекращают и оставляют массу в спокойном состоянии на 3-5 час. При этом происходит расслаивание массы на более или менее прозрачный нижний слой серума и верхний слой творожистого латекса. Серум отделяют, а творожистую массу подогревают на несколько градусов для превращения ее в подвижный латекс.

3.2 Очистка полимеров от примесей и низкомолекулярных соединений

Различные примеси оказывают значительное влияние на механические, электрические и оптические свойства полимеров. Загрязнение может вызвать и ускорить процессы их деструкции и сшивания.

Тщательная очистка полимеров очень важна также для их анализа. В лабораторных условиях загрязняющие примеси удаляют путем холодной или горячей экстракции в подходящих растворителях или путем перегонки с водяным паром. Однако чаще всего полимер очищают повторным осаждением, для чего используют специальные осадители (табл. 9).

Необходимо, чтобы осадитель смешивался с мономерами и с применяемыми растворителями и растворял все добавки (например, инициатор), а также все образующиеся побочные продукты (олигомеры). Кроме того, осадитель должен осаждать полимер в виде хлопьев, а не масла или смолы. Наконец, осадитель должен легко отгоняться и, по возможности, адсорбироваться полимером. Обычно при осаждении раствор полимера при интенсивном перемешивании по каплям вливают в 4-10 кратный избыток осадителя. При этом концентрацию раствора полимера (как правило, не выше 10 %) и количество осадителя подбирают так, полимер выпал в виде хлопьев. Часто выпавший полимер остается в виде коллоида. В этом случае осаждение проводят при низкой температуре (внешнее охлаждение или последующее введение сухого льда) или добавляют электролиты (растворы хлорида натрия или сульфата алюминия, разбавленную соляную, уксусную кислоты, аммиак).

Таблица 9. Растворимость различных полимеров

Полимер	Растворитель	Осадитель
СКИ-3	толуол	этанол
	гексан	ацетон
БК	гексан	ацетон
СКД	гексан	ацетон
СКЭПТ	гексан	ацетон

Из водных растворов полимеры, как правило, выделяют при осаждении в этанол или смесь метанола и диэтилового эфира.

Лабораторная работа 11 ***Очистка полимера методом переосаждения***

Цель работы: очистить каучук от низкомолекулярных примесей методом переосаждения. Составить материальный баланс процесса.

Реактивы:

- 1) 5 % раствор каучука в гексане или толуоле (по заданию преподавателя);
- 2) осадитель (ацетон или этиловый спирт)

Приборы и оборудование: весы аналитические, бюретка объемом 30см³, капельная воронка, круглодонная двухгорлая колба емкостью 250см³, стеклянная мешалка, воронка Бюхнера, бюкс.

Порядок выполнения работы:

1. Собрать установку для преосаждения каучука.
2. Провести высаживание полимера.
3. Высушить полимер.
4. Составить материальный баланс процесса.

Методика работы

Переосаждение каучука проводят на установке, изображенной на рис. 12.

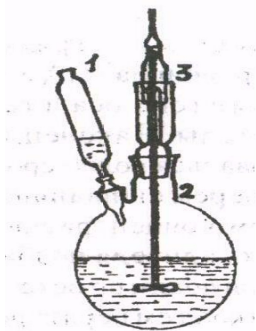


Рис. 12. Установка для пересаживания каучука:

1 – градуированный мерник раствора (капельная воронка);
2 – круглодонная двугорлая колба; 3 – мешалка

В мерник (1) заливают 50 см^3 раствора каучука в *n*-гексана или толуоле, колбу (2) заполняют осадителем объемом 150 см^3 . Начинают при быстром перемешивании подачу раствора каучука из мерника в колбу. Отмечают время начала подачи раствора и регулируют краном ее скорость по количеству капель, выходящих из фильеры (20-60 капель в минуту). После пропускания в колбу всего раствора отмечают время окончания подачи раствора, после чего его перемешивают еще в течение 10-15 минут. Далее полученную суспензию из колбы переносят в бюкс, взвешивают и сушат в термостате при $70-80^\circ\text{C}$ до постоянной массы каучука.

Полученные данные вносят в табл. 10.

Таблица 10. Высаживание каучука из раствора *n*-гексана ацетоном
Концентрация каучука в растворе: С (г/л, %)

Скорость подачи		Время подачи, ч		Кол-во пропущенного р-ра, г	Масса каучука, г	
кап/мин	г/мин	Начало	Окончание		Влажного	сухого

4 СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Полимерные материалы под влиянием различных воздействий претерпевают необратимые изменения, приводящие к частичной или полной потере основных свойств, определяющих их широкое применение в современной технике. Для предотвращения подобных

изменений проводят стабилизацию полимера с помощью специальных добавок – стабилизаторов.

Любой полимер в процессе старения претерпевает два основных вида превращений: деструкцию и структурирование. Эти изменения могут происходить под действием кислорода, тепла, света, озона, механических усилий, радиации. Совокупность процессов, вызывающих изменение свойств полимера во времени, называется *процессом старения*. Виды старения принято различать по характеру вызывающих его причин. Это - фотостарение, термическое старение, термоокислительное старение, озонное старение и т. д.

Старение можно частично или полностью предотвратить с помощью ряда мероприятий, которые принято называть стабилизацией полимеров:

- введением специальных добавок, способных полностью или частично ингибировать процессы, приводящие к старению;
- путем модификации полимерной цепи;
- физическими методами, способствующими образованию надмолекулярных структур, повышающих стойкость полимера к тому или иному виду старения.

Таблица 11. Классификация типов стабилизаторов по характеру инициирования

Вид инициирования	Тип стабилизатора
Окисление	Антиоксидант
Термическое воздействие	Термостабилизатор
Действие металлов переменной валентности	Пассиватор металлов переменной валентности
Воздействие света	Светостабилизатор
Радиационное воздействие	Антирад
Озонное воздействие	Антиозонант

Наиболее распространен первый из перечисленных методов.

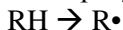
Исходя из характера инициирования процесса старения, стабилизаторы принято классифицировать по типам (табл. 11).

4.1 Окисление полимеров

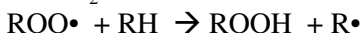
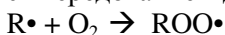
Практически любое старение полимеров происходит в условиях контакта с кислородом. Поэтому преобладающим в реальных условиях является окисление и термоокисление полимеров. Подробное рассмотрение специфических особенностей химических превращений полимеров в процессах окисления позволяют понять и дать научное обоснование методам их стабилизации.

В основе представлений о старении полимеров и механизме действия стабилизаторов лежит теория цепных разветвлений и вырожденно - разветвленных реакций в жидкой фазе. Данный подход был развит в работах Н.М. Эмануэля, Е.Т. Денисова. Подобие кинетических закономерностей в жидких и твердых фазах дает основание описать механизм твердофазного окисления той же схемой, которая принята в жидкофазном окислении.

Зарождение кинетических цепей происходит в результате воздействия температуры на углеводород или полимер (реакция 0).



При этом дальнейшее развитие кинетических цепей осуществляется чередованием двух реакций (1) и (2).



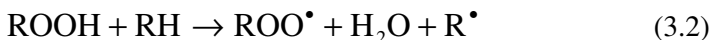
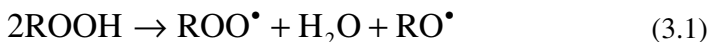
По реакции (1) образуются активные пероксидные радикалы $ROO\bullet$, которые атакуют полимерную цепь по реакции (2). От концентрации этих радикалов и скорости реакции (2) зависит процесс окисления в целом. По мере накопления гидропероксида $ROOH$ происходит его распад с образованием свободных радикалов (реакция вырожденного разветвления), способных генерировать новые цепи окисления (реакции 3-3.2). Скорость этой реакции уже на самых ранних стадиях процесса значительно превосходит скорость первичного инициирования.

В соответствии с перекисной теорией окисления, молекула кислорода присоединяется к окисляемому каучуку, не разрываясь на отдельные атомы; в результате в качестве первичных продуктов окисления органического вещества образуются пероксиды и гидропероксиды. Пероксиды и гидропероксиды легко подвергаются распаду.

Распад пероксидов, образующихся при окислении каучука, приводит к понижению его молекулярного веса, т.к. каждая моле-

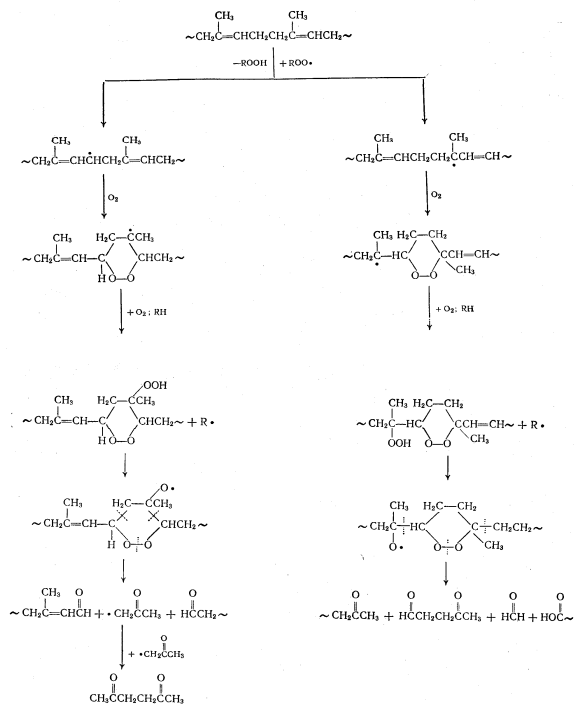
кула распадается с образованием двух новых молекул меньшей длины (схема 4.1).

Ключевым звеном в процессах автоокисления полимеров является вырожденное разветвление кинетических цепей. Главным разветвляющим агентом является гидропероксид. Обычно рассматривают следующие основные механизмы распада гидропероксида:

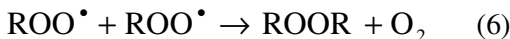


Мономолекулярный распад гидропероксида (3) идет с большой энергией активации (35-40 ккал/моль). Он имеет место лишь при малых концентрациях гидропероксида в растворителях, не содержащих слабо связанных атомов водорода. Более выгодными оказываются реакции (3.1) и (3.2).

Схема 4.1



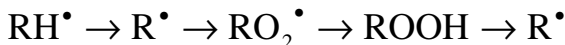
Как правило, гибель кинетических цепей происходит путем квадратичного обрыва (реакции 4-6):



Кинетические закономерности автокаталитического процесса характерны для окисления многих полимеров (не только для карбоцепных, но и для всех полимеров, содержащих С-Н связи, способные к окислению). Такие полимеры составляют подавляющее большинство, поэтому вывод о цепном вырожденно-разветвленном характере процесса окисления является достаточно общим. Он составляет количественную основу прогнозирования времени жизни полимера как материала.

4.2 Ингибирование окисления карбоцепных полимеров

Упрощенно процесс окисления можно представить в виде следующей последовательности актов:

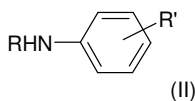
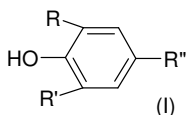


Процесс окисления, как следует из его механизма можно замедлить (ингибировать) следующими способами:

- ввести вещество, быстро реагирующее с алкильными радикалами (тогда в RO_2^{\bullet} будет превращаться только часть радикалов R^{\bullet});
- ввести соединение, быстро реагирующее с пероксидными радикалами (тогда снизится скорость образования $ROOH$ и скорость генерирования радикалов);
- разрушать гидропероксид без генерирования свободных радикалов (это снизит концентрацию радикалов R^{\bullet} и RO_2^{\bullet} в углеводороде).

В соответствии с этим известные в настоящее время ингибиторы (InH) можно разбить на три группы:

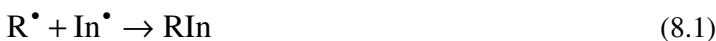
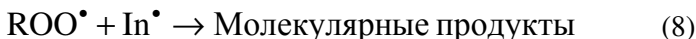
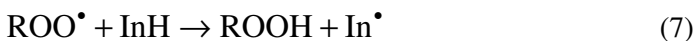
1. *Ингибиторы, обрывающие цепи по реакции с пероксидными радикалами.* К таким ингибиторам относятся наиболее эффективные и широко используемые на практике замещенные фенолы (в первую очередь пространственно затрудненные (I), нафтолы, ароматические амины (II), аминифенолы и т.д.



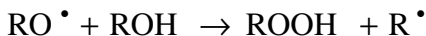
2. *Ингибиторы, обрывающие цепи по реакции с алкильными радикалами.* К таким ингибиторам относятся наиболее эффективные и широко используемые на практике хиноны, нитроксильные радикалы, нитросоединения, в некоторых случаях ароматические многоядерные углеводороды (например, антрацен). Так как молекула O_2 очень быстро реагирует с алкильными радикалами, то такие ингибиторы очень мало эффективны. Достаточно эффективными они становятся только в условиях недостатка кислорода, когда из-за низкой концентрации O_2 реакция (1) идет медленно.

3. *Ингибиторы, разрушающие гидропероксиды.* Эти ингибиторы не могут остановить цепной процесс окисления, но, снижая скорость вырожденного разветвления цепей, они замедляют процесс. К этой группе относятся соединения, содержащие атомы S (II) (сульфиды), P (III) (фосфиты), N (III), As (III) и другие, а также комплексы металлов.

Реакции, протекающие в присутствии ингибитора InH (ингибированное окисление), можно представить следующими уравнениями:



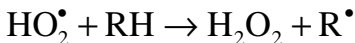
Взаимодействуя с пероксидными радикалами по реакции (7), стабилизатор снижает концентрацию пероксидных радикалов и замедляет окисление. Чтобы эта реакция обрывала цепи успешно реагировала с реакцией продолжения цепи (2):



Молекула АО должна иметь один или несколько связанных атомов водорода. Благодаря наличию таких атомов АО значительно легче, чем основное вещество реагирует не только со свободными радикалами, но и с молекулами, например с молекулой кислорода (12):



Последняя реакция может, в конечном счете, привести к образованию активного свободного радикала, например:



Согласно реакции (7), образующийся при этом радикал In^\bullet может вступать в реакцию с другими свободными радикалами, давая молекулярные продукты. Вместе с тем этот радикал должен быть малоактивным и не должен вступать в реакцию (10), чтобы не могли возникнуть новые цепи окисления. Для эффективного стабилизатора отношение констант скоростей k_{10}/k_2 реакций (10) и (2) должно быть очень малым, а отношение k_7/k_2 – большим. По реакциям (11) гидропероксид разрушается. Эти реакции уменьшают скорость вырожденного разветвления цепей окисления и тем самым тормозят процесс. Т.е. следует дополнить деление АО на "эффективные" и "неэффективные". АО будет обладать большей эффективностью при минимальных скоростях побочных реакций. Эффективность АО определяется во многом стабильностью его радикала, поскольку последний может инициировать цепной процесс реакция (10).

Стабилизатор можно вводить в ходе выделения полимера из раствора либо путем высаживания либо диспергирования измельченного полимера в эфирном растворе стабилизатора при медленном испарении эфира. Большие количества полимера рекомендуется перемешивать со стабилизатором на вальцах.

Лабораторная работа 12

Введение стабилизатора в полимер в ходе выделения полимера из раствора

Цель работы: провести стабилизацию полимера путем введения стабилизатора в ходе выделения полимера из раствора высаживанием.

Реактивы:

- 1) раствор каучука (по заданию преподавателя);
- 2) стабилизатор (по заданию преподавателя)
- 3) осадитель.

Приборы и оборудование: градуированный мерник раствора (капельная воронка); круглодонная двухгорлая колба объемом 100 см³; стеклянная мешалка; весы аналитические; бюретка объемом 50 см³; бюкс емкостью 50 см³; воронка Бюхнера.

Порядок выполнения работы:

1. Приготовить 5% раствор переосажденного полимера в подходящем растворителе (гексан, толуол, бензол).
2. Рассчитать навеску стабилизатора для заданной концентрации (0,1-0,3 % от массы полимера).
3. Добавить стабилизатор к раствору полимера и перемешивать до полного растворения стабилизатора.
4. Выделить полимер (по заданию методом дегазации или вакуумированием раствора полимера).

Методика работы

Стабилизацию полимера проводят на установке, изображенной на рис.11.

Навеску полимера (2 г) помещают в круглодонную колбу, заливают подходящим растворителем полимер (полимер и стабилизатор должны быть растворимы). Растворение полимера ведут при перемешивании при комнатной температуре. На аналитических весах взвешивают указанный стабилизатор (0,1-0,3 % от массы полимера). Навеску стабилизатора помещают в колбу и перемешивают до полного растворения. Затем полимер выделяют из раствора методом водной дегазации (если стабилизатор нерастворим в воде, см. лабораторную работу 8) или вакуумированием (испарением растворителя).

Варианты задания:

1. Провести стабилизацию и выделение бутликаучука (БК). Определить количество стабилизатора в полимере (приложение 4).
2. Провести стабилизацию и выделение изопренового синтетического каучука (СКИ-3). Определить наличие стабилизатора в полимере.
3. Провести стабилизацию и выделение хлорбутилкаучука (ХБК). Определить стабильность ХБК методом дегидрохлорирования (глава 8.10.2).

Лабораторная работа 13

Введение стабилизатора в полимер способом диспергирования

Цель работы: провести стабилизацию полимера путем диспергирования измельченного полимера в растворе стабилизатора при медленном испарении растворителя. Определить содержание стабилизатора или изменение его стабильности.

Реактивы:

- | | |
|---|--------------|
| 1) полимер | – 10 г; |
| 2) стабилизатор | – 0,5-1,0 г; |
| 3) растворитель для приготовления раствора стабилизатора (диэтиловый эфир, бензол, толуол) – 10 см ³ . | |

Приборы и оборудование: весы аналитические, фарфоровая чашка; ступка; пипетка объемом 1 см³.

Порядок выполнения работы:

1. Рассчитать навеску стабилизатора для заданной концентрации (0,1-0,3 % от массы полимера).
2. Приготовить раствор стабилизатора.
3. Добавить навеску полимера к раствору стабилизатора.
4. Растирать влажный полимер до полного удаления растворителя.
5. Провести анализ термостабильности полимера (глава 8.10.2).

Методика работы

Взвешивают необходимое количество стабилизатора. Навеску помещают в фарфоровую чашечку. Стабилизатор растворяют в 1 см³ подходящего растворителя. Отдельно взвешивают 5 г полимера. Полимер переносят в фарфоровую чашку с раствором стабилизатора. Полученный влажный полимер тщательно перемешивают до полного удаления растворителя.

Термостабильность поливинилхлорида (ПВХ) определяют методом дегидрохлорирования по времени начала дегидрохлорирования. Дегидрохлорирование проводят в соответствии с методикой, приведенной в главе 8.

5 ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕКОТОРЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЭЛАСТОМЕРОВ, ОЛИГОМЕРОВ И ПЛАСТИКОВ

5.1 Синтетические эластомеры

В соответствии с основными характерными признаками – молекулярным строением и типом реакции получения – можно дать следующую классификацию промышленных видов синтетических эластомеров.

А. Продукты полимеризации.

1. Диеновые гомополимеры:

- а) полимеры бутадиена: стереорегулярные бутадиеновые каучуки; нестереорегулярные каучуки (натрийбутадиеновый, эмульсионный полибутадиен);
- б) полимеры изопрена;
- в) полимеры хлоропрена.

2. Сополимеры диенов с виниловыми соединениями:

- а) сополимеры бутадиена и стирола или α -метилстрола;
- б) сополимеры бутадиена и нитрила акриловой кислоты;
- в) тройные сополимеры бутадиена, стирола и мономера, содержащего активные функциональные группы – карбоксильные, гидроксильные, нитрильные, пиридиновые и т.д.;
- г) сополимеры хлоропрена со стиролом, изопреном и другими мономерами.

3. Полимеры и сополимеры олефинов:

- а) сополимеры изобутилена с изопреном (бутилкаучуки);
- б) сополимеры этилена и пропилена, в том числе тройные, содержащие небольшие количества диена;
- в) сополимеры халогенированных олефинов (фторкаучуки);
- г) сополимеры эфиров акриловой кислоты.

4. Силоксановые каучуки.

Б. Продукты конденсации и ступенчатой полимеризации.

- 1. Силоксановые каучуки.
- 2. Уретановые каучуки.
- 3. Эпоксидные каучуки.
- 4. Полисульфидные каучуки (тиоколы).

В. Продукты химической обработки (модификации) полимеров.

- 1. Хлорированный полиэтилен.

2. Хлорсульфированный полиэтилен.
3. Галогенированный бутилкаучук.

Г. Термопластичные эластомеры (термоэластопласты).

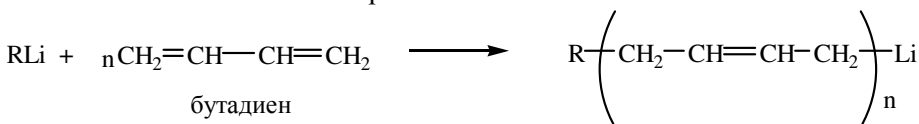
Бутадиеновые каучуки $[-CH_2CH=CHCH_2-]_n$ (дивиниловые, СКД и СКБ). Стереорегулярный каучук СКД содержит 87-93% звеньев 1,4-цис; ММ 200-300 тыс.; плотность 0,90-0,92 г/см³ (900-920 кг/м³). Получают полимеризацией бутадиена на катализаторах Циглера-Натта в растворе. Растворим в углеводородах, $CHCl_3$, CCl_4 .

Каучук СКБ содержит 10-15 % 1,4-цис-, 15-25 % 1,4-транс- и 65-70 % 1,2-звенья. Получают с 1936 г. на Казанском заводе СК газофазной полимеризацией на металлическом натрии по способу С.В. Лебедева.

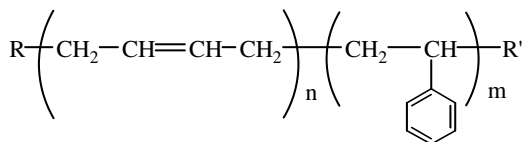
Бутадиен-стирольные (α -метилстирольные) каучуки представляют собой сополимеры бутадиена и стирола или α -метилстирола. Содержат обычно 21-25% стирола или α -метилстирола; ММ 200-300 тыс.; плотность 0,90-0,92 г/см³ (900-920 кг/м³).

При сополимеризации бутадиена и стирола в растворе могут быть получены как каучуки с чередующимися стирольными и бутадиеновыми участками в макромолекуле – блоксополимеры, так и каучуки неупорядоченной структуры – статистические сополимеры. Блоксополимеры могут обладать свойствами термопластов или термоэластопластов.

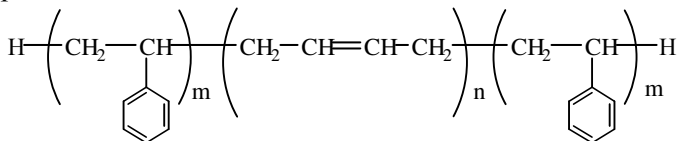
Термопластичные блоксополимеры, состоящие из двух блоков различной химической структуры, получают при сополимеризации бутадиена со стиролом в неполярной среде в присутствии монофункциональных литийорганических соединений. Вследствие значительного отличия констант сополимеризации первоначально образуется почти исключительно гомополимер бутадиена, содержащий очень небольшое число звеньев стирола:



Когда бутадиен израсходуется почти полностью, начинается рост полистирольных блоков, в результате чего образуется блоксополимер типа:



Трехблочный сополимеры бутадиена со стиролом, центральная часть которого состоит из полибутадиенового блока, а на концах находятся полистирольные блоки:



обладает свойствами термоэластопласта.

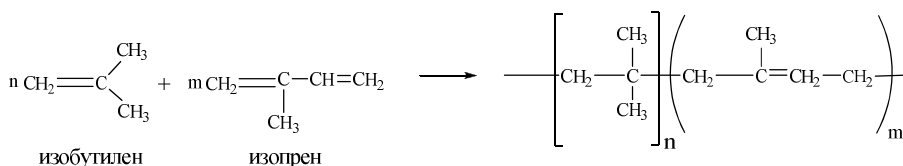
Если сополимеризация бутадиена и стирола проводится под действием литийорганических соединений в неполярном растворителе с добавлением полярной добавки или в полярной среде, то константы сополимеризации оказываются примерно одинаковыми, в результате чего образуются статистические сополимеры.

Сополимеры растворимы в алифатических и ароматических углеводородах, CHCl_3 , CCl_4 .

Бутадиен-нитрильные каучуки (дивинил-нитрильные, нитрильные СКН) $[-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-]_n[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CN})-]_m$. Содержат от 17 до 40% акрилонитрила; ММ 200-300 тыс.; плотность 0,943-0,986 г/см³ (943-986 кг/м³).

Получают эмульсионной сополимеризацией бутадиена с акрилонитрилом в условиях, близких к условиям получения бутадиен-стирольного каучука (эмульгатор – алкилсульфонаты натрия, мыла диспропорционированной канифоли и синтетических жирных кислот; инициатор – $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ или гидропероксид, железо-трилоновый комплекс и ронгалит, регулятор – диизопропилксантогенатдисульфид или меркаптаны). Растворим в ацетоне, метилэтилкетоне, бензоле, толуоле, этилацетате, CHCl_3 .

Бутилкаучук (БК) – продукт сополимеризации изобутилена и небольшого количества (1-5%) изопрена.



В макромолекуле БК более 99% звеньев изопрена присоединены в положение 1,4-. Молярная концентрация ненасыщенных связей в макромолекулах БК составляет 0,6-3,0%.

БК получают катионной полимеризацией изобутилена и изопрена в хлористом метиле или этиле или *изо*-пентане при температуре около минус 100°C. Катализатор – AlCl₃. ММ 300-700 тыс.; плотность 0,91-0,92 г/см³ (910-920 кг/м³). БК легче растворяется в углеводородах жирного ряда, чем в ароматических, не растворим в спиртах, простых и сложных эфирах, кетонах, диоксане, этилацетате, а также в растворителях, содержащих амино- и нитрогруппы (анилин, нитробензол и др.). БК отличается низкой газопроницаемостью, превосходя в этом отношении все известные каучуки, за исключением тиокола; причина этого – высокая плотность упаковки макромолекул БК, связанная с их линейным строением и небольшим размером боковых метильных групп. Для увеличения скорости вулканизации бутилкаучук подвергают галогенированию. Галогенированный бутилкаучук используется для получения бескамерных шин.

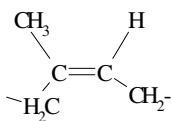
Изопреновые каучуки (СКИ) – продукты стереоспецифической полимеризации изопрена в растворах. Изопреновые каучуки получают в присутствии комплексных (координационно-ионных) катализаторов Циглера-Натта (например, Al(C₂H₅)₃ + TiCl₄) или литиевых катализаторов – литийорганических соединений (например, литийалкилов) или металлического лития.

Изопрен может полимеризоваться в положении 1,4-; 1,2- и 3,4-. В зависимости от порядка сочетания и конфигурации мономерных звеньев в макромолекулах (цис-, транс-, изо- и синдиотактических) возможны по крайней мере 6 стереоизомеров полиизопрена. Эластомерами являются 1,4-*цис*-полиизопрен, а также атактический полиизопрен.

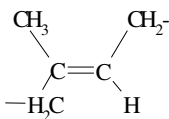


Стереорегулярные изопреновые каучуки аналогичны по микроструктуре натуральному каучуку. Их макромолекулы

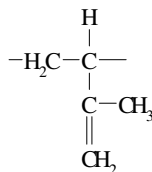
состоят главным образом из звеньев структуры 1,4-*цис*; возможно также наличие небольшого числа звеньев 1,4-*транс* и 3,4; ММ 500-1000 тыс.; плотность 0,91-0,92 г/см³ (910-920 кг/м³). Изопре-



1,4-*цис*-



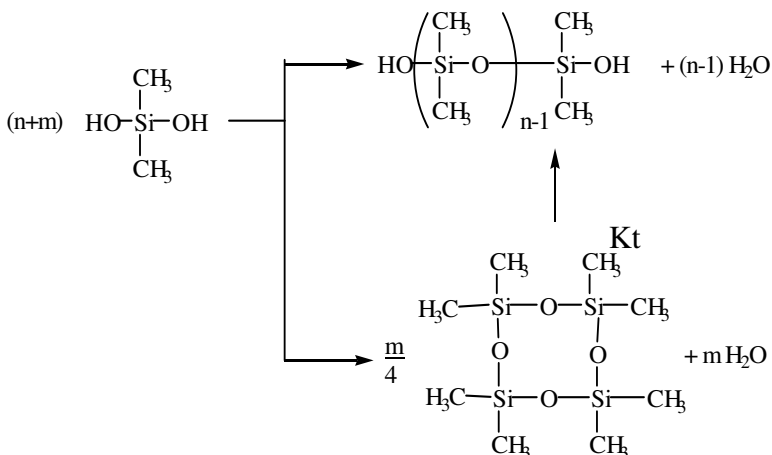
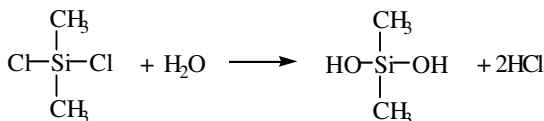
1,4-*транс*-



3,4-

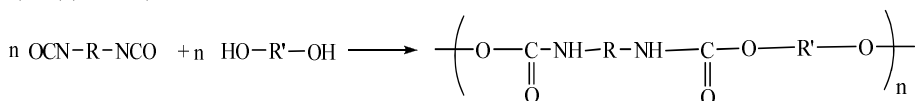
новые каучуки растворимы в четыреххлористом углероде, хлороформе, циклогексане, сероуглероде, бензоле, монохлорбензоле, толуоле, бензине. Не растворимы в спиртах, кетонах. Изопреновые каучуки не стойки к действию концентрированных щелочей и кислот, стойки к действию воды.

Полисилоксаны получают ионной полимеризацией циклосилоксанов, которые являются продуктом гидролиза диалкилдихлорсилана. Основная цепь полисилоксанов состоит из чередующихся атомов кремния и кислорода, а заместители при атоме кремния являются органическими радикалами (например, метил-, этил-, нитрил-, винил-, фенил-). Катализаторами полимеризации служат серная кислота, щелочи.



ММ 300-800 тыс.; плотность 0,96-0,98 г/см³ (960-980 кг/м³). Из силиконовых каучуков изготавливают медицинские изделия (трубки, искусственные вены и артерии, митральные клапаны сердца, имплантанты в хирургии), компаунды, губчатые резины с мелкими однородными порами, используемые для теплоизоляции и в антивибрационных устройствах. Полисилоксаны выпускаются на Казанском заводе синтетического каучука.

Полиуретаны получают путем миграционной сополимеризации диизоцианатов и гликолей:

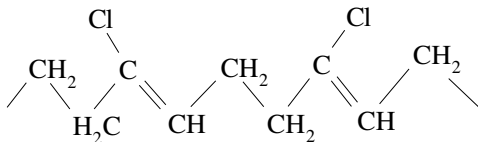


Структуру и свойства полиуретанов можно менять в широких пределах путем применения исходных веществ различного химического строения. Общей особенностью уретановых эластомеров является исключительно высокое сопротивление истиранию. Наряду с этим полиуретаны отличаются хорошей эластичностью. Значительное содержание полярных звеньев в макромолекулах эластомера придает ему сравнительно высокую стойкость к действию растворителей (особенно неполярных топлив, масел и т.п.) и термоокислительному старению.

Из полиуретанов производятся изделия с повышенной износостойкостью: транспортные ленты, печатные валики, обувь, прокладки трубопроводов и спускных желобов, по которым транспортируются абразивные материалы, и т.д.

Хлоропеновый каучук получают методом эмульсионной полимеризации. Эмульгаторами служат соли сульфокислот (алкилсульфонат натрия) в комбинации с канифольными мылами, а в качестве инициатора и регулятора чаще всего применяют соответственно персульфат калия и меркаптаны или элементарную серу. Хлоропеновые каучуки являются или гомополимером хлоропрена (2-хлорбутадиена-1,3 $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$), или сополимерами хлоропрена с небольшим количеством нитрила акриловой кислоты либо другого мономера. Преимущественное соединение мономерных звеньев в молекуле в положении 1,4. Метиленовые группы располагаются преимущественно в *транс*-положении. Возможно также наличие небольшого числа звеньев 1,4-*цис* (от 5 до 13%):

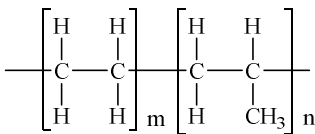
ММ 100-200 тыс.; плотность 1,20-1,24 г/см³ (1200-1240 кг/м³).



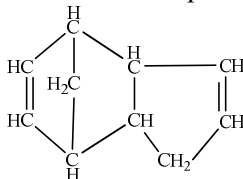
1,4-транс-

Хлоропреновые каучуки отличаются высокой маслостойкостью, озоностойкостью, огнестойкостью, стойкостью к атмосферным воздействиям. Хлоропреновые каучуки применяются для гуммирования химической аппаратуры, трубопроводов, хранилищ, работающих в контакте с соляной кислотой, уксусной кислотой, в кабельной промышленности.

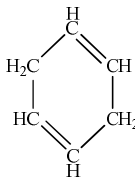
Этиленпропиленовый каучук является сополимером этилена и пропилена (40-70 % мол. - двойной сополимер СКЭП) или этилена, пропилена и небольших количеств (1-2 % мол.) третьего компонента – ненасыщенного соединения, содержащего две изолированные двойные связи, например дициклопентадиена, дициклогексадиена-1,4, циклооктадиена 1,5 и др.) (тройной сополимер СКЭПТ).



СКЭП m, n = 8-12



дициклопентадиен



циклогексадиен-1,4

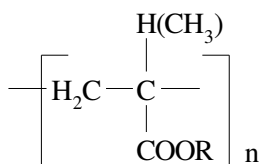
Полимеризация в инертном растворителе (например, гексане) или в избытке пропилена на катализаторах Циглера-Натта (системы на основе титан- (Ti), ванадий- (V) и алюминийгалогеналкилов) в присутствии комплексного катализатора. ММ 80-250 тыс.; плотность 0,85-0,87 г/см³ (850-870 кг/м³).

Полисульфидные каучуки (тиоколы) X(-R-S_m-)_nX, где m=2 или 4, X – группа SH или OH. Выпускают жидкие (80-90 % от общего выпуска) и твердые полисульфидные каучуки. ММ соответственно 500-7500 и 200000-500000; плотность 1,27-1,60 г/см³ (1270-1600 кг/м³), t_{ст.} от -23 до -57 °С. Жидкие полисульфидные каучук растворимы в бензоле, толуоле, циклогексане, диоксане; твердые – нерастворимы.

Твердые каучуки получают поликонденсацией дихлорэтилового эфира (ди-β-хлорэтил)формаль и других галогенпроизводных с полисульфидами щелочных металлов; жидкие – деструкцией высокомолекулярных полисульфидных каучуков. Жидкие полисульфидные каучуки используются для изготовления герметиков и клеев; из твердых изготавливают маслобензостойкие РТИ, защитные покрытия и т.д. Полисульфидные каучуки выпускаются на Казанском заводе синтетического каучука.

5.2 Олигомеры и пластики

Полиакрилаты. К этой группе относятся полимеры и сополимеры эфиров, амидов и нитрилов акриловой и метакриловой кислот.



Они получают радикальной полимеризацией – блочной, суспензионной и эмульсионной. Наиболее известным полимером из этой группы является полиметилметакрилат.

Поливинилацетат (ПВА) $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCOCH}_3)-]_n$. Получают радикальной полимеризацией в эмульсии или суспензии, реже применяется полимеризация в растворе. Он используется преимущественно в виде латексов и растворов (клеев, красок, лаков).

Большое количество ПВА перерабатывается в поливиниловый спирт, из которого в свою очередь получается много ценных полимерных материалов. ММ 500-1500 тыс.; плотность 1,18-1,19 г/см³ (1180-1190 кг/м³).

Поливиниловый спирт (ПВС) $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-]_n$ – термопласт. ММ 10-15 тыс. $T_{\text{ст}} = 57^\circ\text{C}$, $T_{\text{разл}} = 220-235^\circ\text{C}$. $d_4^{25} = 1,290$ г/см³ (1290 кг/м³). Растворим в горячей воде, гликолях, ДМФА.

Поливинилхлорид (ПВХ, вестолит, хосталит, виннол норвик и др.) $[-\text{CH}_2-\text{CHCl}-]_n$, получается суспензионной и эмульсионной радикальной полимеризацией винилхлорида. ММ 10-150 тыс., $d_4^{25} = 1,350-1,430$ г/см³ (1350-1430 кг/м³). Растворим в циклогексаноне, тетрагидрофуране, диметилформамиде; ограниченно – в бензоле, ацетоне; нерастворим в воде, спиртах, углеводородах; стоек в растворах щелочей, кислот, солей.

Полистирол (ПС, бакелит, вестирон, стирон, эдистер и др.) $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-]_n$ - термопласт; ММ 250-250 тыс.; плотность 1,04-1,05 г/см³ (1040-1050 кг/м³). Получается радикальной полимеризацией блочным, эмульсионным и суспензионным методами, а также в массе. Полистирол размягчается при 85⁰С, устойчив к агрессивным жидкостям, хорошо растворим в стироле, кетонах, ароматических углеводородах, сложных эфирах; нерастворим в воде, спиртах, слабых растворах кислот, щелочей.

Полиэфиры простые. Общая формула $\text{HO}[-\text{R}-\text{O}-]_n\text{H}$, где R- углеводородный радикал, содержащий не менее двух атомов углерода. ММ 1-200 тыс. Получают: алифатические – катионной полимеризацией циклических окисей или поликонденсацией гликолей; ароматические – поликонденсацией *n*- или *m*-галогенфенолятов щелочных металлов либо поликонденсацией щелочных солей дифенолов с ароматическими диалогенидами. Кристаллические вещества. Алифатические простые полиэфиры растворимы в хлорированных и ароматических углеводородах, эфирах, кетонах; растворимость в воде уменьшается с увеличением ММ. Ароматические – нерастворимы в воде, растворимы в полярных ароматических растворителях и хлорированных углеводородах.

Полиэфиры сложные. Общая формула линейных сложных полиэфиров $-\text{[OC-R-C(O)O-R'-O-]}_n$. ММ 0,5-500 тыс. Полиэфирные полимеры (смолы) получают путем конденсации многоосновных кислот или ангидридов с многоатомными спиртами. Обычно не растворяются в воде, растворимы в органических растворителях. Вступают во все реакции, характерные для сложных эфиров. Из волокнообразующих полимеров наиболее известен полиэтилентерефталат, или лавсан, - продукт конденсации этиленгликоля и терефталевой кислоты.

Эпоксидные смолы, олигомеры, содержащие не менее двух

эпоксидных групп $\text{—CH—}\overset{\text{O}}{\diagup \! \! \diagdown}\text{—CH—}$ в молекуле. Эпоксидные смолы бывают: 1) с концевыми эпоксигруппами (глицидиловыми), получаемые взаимодействием фенолов, спиртов, кислот или аминов с эпихлоргидрином; 2) с эпоксигруппами в алифатических цепях или циклах, получаемые эпоксидированием двойных $\text{C}=\text{C}$ -связей. ММ 300-3500.

Отверждают при 20–200 ⁰С взаимодействием с полиаминами, многоосновными кислотами и их ангидридами, феноло-

формальдегидными смолами или другими мономерами, олигомерами и полимерами с активным атомом Н, а также по механизму каталитической полимеризации (катализаторы – комплексы BF_3 , третичные амины и аминифенолы). Продукты отверждения характеризуются высокой адгезией к металлам, стеклу и бетону, химической стойкостью, хорошими электроизоляционными и физико-механическими свойствами.

6 ХАРАКТЕРИСТИКА ВЕЩЕСТВ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТАХ

Адипиновая кислота (1,4-бутандикарбоновая к-та) $\text{HO}-\text{OC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$, $T_{\text{кип}}=265^\circ\text{C}$ (100 мм рт.ст.), $T_{\text{пл}}=152-153^\circ\text{C}$, $d_4^{20}=1,360 \text{ г/см}^3$, $M=146$. Растворяется в воде и этаноле (1,5 и 0,6 г в 100 мл соответственно).

Ангидрид фталевый ($\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3$), $T_{\text{пл}}=130,8^\circ\text{C}$ (с возгонкой), $T_{\text{всп}}=284,5^\circ\text{C}$. $M=148$. Растворимость в холодной воде 0,6 % (25°C), горячей водой гидролизуетсЯ до фталевой кислоты, легко растворяется в этаноле, умеренно – в других органических растворителях.

Ангидрид уксусный ($\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$. $T_{\text{кип.}}=136-140^\circ\text{C}$ $T_{\text{пл}}=-73,1^\circ\text{C}$. $M=102$. $n_D^{20}=1,3904$; $d_{20}^{20}=1,083 \text{ г/см}^3$. Растворим в холодной воде (в горячей воде превращается в уксусную кислоту), этаноле, диэтиловом эфире, бензоле, тетрагидрофуране, хлороформе, уксусной кислоте и др. Раздражает глаза и дыхательные пути, вызывает ожоги на коже. ПДК $5 \times 10^{-4} \%$.

Альгинат натрия, натриевая соль полисахарида, построенного из остатков β -D-маннуровой и α -L-гулуриновой кислот, связанных в линейные цепи 1→4-связями. Применяется в качестве эмульгаторов.

Ацетон (диметилектон) – бесцветная жидкость с характерным запахом, смешивается с водой и органическими растворителями. $T_{\text{кип}}=56^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл}}=-95^\circ\text{C}$, $T_{\text{всп}}=-18^\circ\text{C}$. $M=58$. $d_4^{25}=0,7899 \text{ г/см}^3$. Взрывоопасные концентрации в смеси с воздухом 2,55-12,8%. Наркотик, последовательно поражающий все отделы центральной нервной системы. При вдыхании в течение длительного времени накапливается в организме; токсический эффект зависит не только от концентрации, но и от времени действия. Адсорбируется неповрежденной кожей, оказывает общетоксическое действие, раздражает дыхательные пути. ПДК 200 мг/м³. IV класс опасности. Рекомендуется защита кожи,

перчатки, защитные мази и пасты, фильтрующий промышленный противогаз марки «А». При отравлении – чистый воздух, при потере сознания – искусственное дыхание.

Бензол (C_6H_6). Жидкость с характерным запахом. $T_{пл}=5,53^{\circ}C$; $T_{кип}=80,1^{\circ}C$; КПВ 1,4-7,1%, $d_4^{25}=0,879$ г/см³. Хорошо растворяется в органических растворителях; плохо растворяется в воде. Токсичен – вызывает раздражение кожи, обладает канцерогенным, мутагенным действием. Действие высоких концентраций паров бензола сказывается на центральной нервной системе. При многократном воздействии низких концентраций проявляются изменения в крови и кровеносных органах. ПДК=5 мг/м³, II класс опасности.

Гексаметилендиамин (1,6-диаминогексан) $(CH_2)_6(NH_2)_2$. $T_{кип}=90-92^{\circ}C$ (при 14 мм рт.ст.); $T_{пл}=39^{\circ}C$; КПВ 0,93-4,05 %, $d_4^{25}=0$, Легко окисляется и поглощает CO_2 из воздуха, гигроскопичен. Легко растворяется в воде, этаноле, диэтиловом эфире, бензоле. Сильно раздражает кожу и слизистые оболочки дыхательных путей и глаз. ПДК 1 мг/м³.

Гексан ($CH_3(CH_2)_4CH_3$). Бесцветная жидкость со слабым запахом. $T_{кип}=68,75^{\circ}C$, $T_{пл}=-95^{\circ}C$, $T_{всп}=-20^{\circ}C$. КПВ 1,1-6,7%; $M=86$; $d_4^{25}=0,6548$ г/см³. Нерастворим в воде. Оказывает раздражающее и наркотическое (в больших концентрациях) действие. ПДК 300 мг/м³. IV класс опасности. Рекомендуется герметизация установок, надлежащая вентиляция помещений, фильтрующий промышленный противогаз марки «А».

Дифенилолпропан (4,4'-диоксидифенил-2,2-пропан, бисфенол А, диан) – белый кристаллический порошок. $T_{пл}=155^{\circ}C$. Растворяется в этаноле, диэтиловом эфире, хлороформе, бензоле, ацетоне, растворах щелочей, не растворяется в воде. ПДК 5 мг/м³.

м-Крезол ($CH_3C_6H_4OH$), $T_{пл}=11^{\circ}C$, $T_{кип}=202,8$, $d_4^{20}=1,0336$, $n_D^{20}=1,5398$. Растворим в воде, растворах щелочей, этаноле, диэтиловом эфире, бензоле, хлороформе, ацетоне. Раздражает кожу и слизистые оболочки дыхательных путей и глаз. ПДК 0,5 мг/м³.

Метиленхлорид (дихлорметан CH_2Cl_2). $T_{пл}=-96,7^{\circ}C$, $T_{кип}=40,1^{\circ}C$, $T_{всп}=14^{\circ}C$. $n_D^{20}=1,4244$; $d_4^{20}=1,336$ г/см³; КПВ 12-22%. Растворим в органических растворителях, растворимость в воде – 2%. Обладает слабым наркотическим действием, раздражает кожу и сли-

зистые оболочки дыхательных путей и глаз. ПДК 50 мг/м³.

Метилметакрилат (ММА, $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$).
 $T_{\text{пл}} = -75^\circ\text{C}$; $T_{\text{кип}} = 80,2^\circ\text{C}$; $T_{\text{всп}} = -5^\circ\text{C}$. $n_{\text{D}}^{20} = 1,4003$;
 $d_4^{25} = 0,950 \text{ г/см}^3$. Растворим в органических растворителях, растворимость в воде – 5,2% при 25-70⁰С; образует азеотропы с водой, КПВ 2-13%. Раздражает слизистые оболочки.
ПДК 20 мг/м³.

Параформальдегид (параформ $\text{HO}[-\text{CH}_2\text{O}-]_x\text{H}$, где $n=8-100$). Содержит 93-98% формальдегида, химически связанную и адсорбированную воду; $T_{\text{пл}} = 120-150^\circ\text{C}$ (с разл.); $T_{\text{исп}} = 71^\circ\text{C}$. При хранении, при нагреве, под действием щелочного или кислотного агентов деполимеризуется до формальдегида. Токсичность обусловлена выделением формальдегида.

н-Пентан ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$). $T_{\text{пл}} = 129,72^\circ\text{C}$; $T_{\text{кип}} = 36,07^\circ\text{C}$;
 $T_{\text{всп}} = -40^\circ\text{C}$; $T_{\text{воспл}} = 287^\circ\text{C}$; $d_4^{25} = 0,62624 \text{ г/см}^3$; $n_{\text{D}}^{20} = 1,35748$. Нерастворим в воде, растворим в углеводородах.

Пероксид бензоила ($(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO-O})_2$). $T_{\text{пл}} = 106-107^\circ\text{C}$ (разложение со вспышкой); $d_4^{25} = 1,3340 \text{ г/см}^3$; $T_{1/2} = 10 \text{ ч}$ (73⁰С); $T_{1/2} = 1 \text{ ч}$ (91⁰С) Нерастворим в воде, плохо растворим в спиртах, хорошо – в ацетоне, бензоле, хлоруглеводородах, эфирах. Взрывается при нагревании, механическом воздействии. Раздражает кожу. ПДК 5 мг/м³.

Пиридин ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$). $T_{\text{пл}} = -41,6^\circ\text{C}$; $T_{\text{кип}} = 115,3^\circ\text{C}$.
 $d_4^{20} = 0,9832 \text{ г/см}^3$; $n_{\text{D}}^{20} = 1,5096$. Растворим в воде, органических растворителях; гигроскопичен. Слабое основание. Обладает ароматическими свойствами.

Стирол (винилбензол $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$). Легко воспламеняющаяся бесцветная жидкость. $T_{\text{пл}} = -30,6^\circ\text{C}$;
 $T_{\text{кип}} = 145,2^\circ\text{C}$; $T_{\text{воспл}} = 400^\circ\text{C}$; $T_{\text{всп}} = 34^\circ\text{C}$. КПВ 1,1-5,2%; $d_4^{20} = 0,906 \text{ г/см}^3$;
 $n_{\text{D}}^{20} = 1,5469$. Чрезвычайно легко полимеризуется, особенно на свету и при нагревании. При хранении даже в темноте превращается в метастириол-стекловидную твердую массу. За счет винильного радикала легко присоединяет галогены, легко окисляется. Хорошо растворим в органических растворителях. Плохо растворим в воде – 0,05%. Токсичен – оказывает раздражающее, наркотическое (в больших концентрациях) действие.

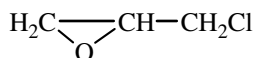
ПДК=30 мг/м³, III класс опасности. Вызывает поражение печени.

Толуол (метилбензол, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$). Жидкость с характерным запахом. $T_{\text{пл}} = -95^\circ\text{C}$; $T_{\text{кип}} = 110,6^\circ\text{C}$. КПВ 1,3-6,7%,
 $d_4^{25} = 0,866 \text{ г/см}^3$. Хорошо растворим в органических растворителях;

плохо растворим в воде – 0,014%. Токсичен – адсорбируется неповрежденной кожей, оказывает общетоксическое, раздражающее, наркотическое (в больших концентрациях), канцерогенное, мутагенное действие. ПДК=50 мг/м³, III класс опасности.

Формалин (формаль), водный раствор формальдегида (обычно 37-40 %-ный), содержащий 6-15 % метанола (ингибитор полимеризации формальдегида. $d_4^{18}=1,101$ г/см³; $n_D^{18}=1,3766-1,3776$. Токсичен.

Хлороформ (трихлорметан, хладон 20, CHCl3). $T_{пл}=-63,5^0C$; $T_{кип}=61,2^0C$. $d_4^{20}=1,483$ г/см³; $n_D^{20}=1,4467$. Растворимость в воде – 0,32%, смешивается с органическими растворителями. Обладает наркотическим действием. ПДК 20 мг/м³.



Эпихлоргидрин (3-хлорп-1,2-эпоксипропан) . Бесцветная жидкость, не растворимая в воде, $T_{кип}=118^0C$. $d_4^{20}=1,175-1,185$ г/см³ (1175-1185 кг/м³) при 20⁰C; $n_D^{20}=1,4382$. Растворим в бензоле, толуоле, ацетоне, спирте и других растворителях. КВП 2,3-49,0 %. ПДК 1 мг/м³.

Диэтиловый эфир (серный эфир или просто эфир) C2H5OC2H5. $T_{пл}=-116,2^0C$; $T_{кип}=34,48^0C$; $T_{всп}=-43^0C$, $T_{воспл}=180^0C$. КПВ 1,9-48%; $d_4^{20}=0,7135$ г/см³; $n_D^{20}=1,3526$. Растворяется в этаноле, бензоле, воде (6,5 % при 20⁰C). ПДК 300 мг/м³.

Этанол (этиловый спирт) C2H5OH. $T_{пл}=-114,15^0C$; $T_{кип}=78,39^0C$; $T_{всп}=13,0^0C$; $T_{воспл}=422,8^0C$. КПВ 3,28-18,95%; $d_4^{25}=0,79356$ г/см³; $n_D^{20}=1,3611$. Растворим в воде и органических растворителях. Обладает наркотическим действием. ПДК 1000 мг/м³.

7 МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАСС ПОЛИМЕРОВ

Ввиду отсутствия универсального метода, обеспечивающего определение молекулярной массы полимера в интервале значений, представляющих практический интерес (т.е. от 10^3 до 10^7), метод исследования каждого полимера следует выбирать в зависимости от специфических особенностей его строения, предполагаемой молекулярной массы и других факторов. Для получения достоверных данных молекулярную массу полимера определяют несколькими методами.

7.1 Химический метод определения молекулярной массы

К химическим методам анализа относится величина молекулярной массы, определяемая по количеству концевых групп. Она зависит от числа молекул полимера и является среднечисловой молекулярной массой. Метод применяется для олигомеров и полимеров, которые содержат реакционноспособные функциональные концевые гидроксильные ($-\text{OH}$), карбоксильные ($-\text{C}(\text{O})\text{OH}$), альдегидные ($-\text{C}(\text{O})\text{H}$), amino- ($-\text{NH}_2$) и другие функциональные группы, а также отдельные атомы (хлор, бром, сера и др.), меченые фрагменты инициаторов (пероксидные, азосоединения). Метод применяется в основном для анализа линейных олигомеров и полимеров, полученных поликонденсацией. Его можно использовать также для анализа полимеров, полученных полимеризацией, при наличии у них доступных для анализа концевых групп, например, меченых инициаторов и передатчиков цепи. Обычно химический метод определения молекулярной массы полимеров наиболее эффективен в пределах 10^3 - 10^5 .

Среднечисловая молекулярная масса полимеров связана с концентрацией концевых групп следующим соотношением:

$$\overline{M}_n = \frac{10^3 Y}{n}$$

где n – концентрация концевых групп, г-экв. на 1 г; $Y=1$ или 2 в зависимости от того, на одном или двух концах макромолекулы находятся определяемые группы.

7.1.1 Определение молекулярной массы полиэфиров

Полиэфиры имеют концевые карбоксильные и гидроксильные группы. Молекулярную массу полиэфира определяют по кислотному числу (к.ч.) и гидроксильному (г.ч.) числам:

$$\overline{M}_n = \frac{56,11 \times 1000}{\text{к.ч.}}; \quad \overline{M}_n = \frac{56,11 \times 1000}{\text{г.ч.}};$$

При синтезе полиэфира возможно образование некоторого количества макромолекул, имеющих на концах две гидроксильные либо две карбоксильные группы. Поэтому для получения более точных значений молекулярной массы определяют содержание обеих концевых групп, а молекулярную массу определяют по формуле

$$\overline{M}_n = \frac{56,11 \times 2 \times 1000}{\text{к.ч.} + \text{г.ч.}}.$$

Методики определения кислотного и гидроксильного числа приведена в приложении 4.

7.1.2 Определение молекулярной массы полиамидов

Концевыми группами полиамидов являются аминные и карбоксильные группы. Молекулярную массу полиамида определяют по аминному (а.ч.) и кислотному (к.ч.) числам, пользуясь соотношением:

$$\overline{M}_n = \frac{36,5 \times 1000}{\text{а.ч.}}; \quad \overline{M}_n = \frac{56,11 \times 1000}{\text{к.ч.}}.$$

Для сведения к минимуму неточностей в определении молекулярной массы полимеров по одной концевой группе расчет проводят по обеим концевым группам. Для определения молекулярной массы по обеим концевым группам аминное число выражают в мг КОН на 1 г полимера и значение молекулярной массы рассчитывают по формуле

$$\overline{M}_n = \frac{56,11 \times 2 \times 1000}{\text{к.ч.} + \text{а.ч.}}.$$

Методики определения аминного и кислотного числа приведены в приложении 4.

7.1.3 Определение молекулярной массы эпоксидных смол

Эпоксидные смолы имеют на концах макромолекул эпоксидные группы. Молекулярную массу эпоксидных смол определяют по

содержанию эпоксидных групп (Э): $\overline{M}_n = \frac{43 \times 2 \times 100}{\text{Э}}$. Методика определения содержания эпоксидных групп приведена в приложении 4.

7.2 Физические методы

В основе физических методов определения среднечисловой молекулярной массы полимера лежит пропорциональность количественных свойств растворов (повышение температуры кипения, понижение температуры замерзания, осмотическое давление и др.) числу молекул растворенного вещества. По мере того как концентрация растворенного вещества в разбавленных растворах приближается к нулю, активность растворенного вещества становится пропорциональной его мольной доле. Поэтому в очень разбавленных растворах понижение активности растворителя равно мольной доле растворенного вещества. Измерив понижение активности растворителя при известной массовой концентрации растворенного вещества, вычисляют его м.м. Принципиально можно измерить активность растворителя по отношению p/p_0 , где p – равновесное давление паров растворителя над раствором полимера, а p_0 – равновесное давление паров над чистым растворителем при той же температуре. Экспериментальное определение p/p_0 затруднено, поэтому используют косвенные методы: криоскопию, эбулиоскопию, осмометрию. Растворы полимеров применяемых концентраций не подчиняются термодинамическим законам, справедливым для идеальных растворов. Поэтому результаты измерений во всех этих физических методах необходимо экстраполировать на бесконечное разбавление. Необходимо также точно контролировать и измерять температуру.

7.2.1 Криоскопический метод определения молекулярной массы

Криоскопический метод основан на эффекте понижения температуры замерзания жидкости при растворении в ней твердого вещества. В соответствии с законом Рауля связь между среднечисловой молекулярной массой полимера (M_n) и понижением температуры замерзания ΔT_k , при котором активность растворителя в растворе полимера близка к активности чистого растворителя при температуре его плавления, выражается зависимостью:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta T_k}{c} \right) = \left(\frac{RT^2}{\rho L_k} \right) \left(\frac{1}{M_n} \right)$$

где R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; ρ – плотность растворителя; L_k – теплота плавления; c – концентрация растворенного полимера; M_n – молекулярная масса полимера.

Величина $RT/(1000 \cdot L_k)$, являющаяся мерой понижения температуры плавления, обусловленного присутствием в растворе 1 моля растворенного полимера, называется *криоскопической постоянной* K_k . Криоскопические постоянные различных растворителей приведены в таблице 11.

На основании измерений ΔT_k при нескольких концентрациях раствора полимера определяют отношение $\Delta T_k/c$ и строят зависимость $(\Delta T_k/c)=f(c)$ (рис. 13).

(при использовании термометра Бекмана) и до 5×10^4 (при использовании термистеров).

Для определения молекулярных масс низкомолекулярных полимеров используют криоскопы. На рис. 14 изображен простейший криоскоп для определения молекулярных масс низкомолекулярных полимеров. В криоскопической ячейке с боковым отводом (1) укреплены термометр Бекмана (5) и мешалка (4). В качестве воздушной рубашки используется пробирка (2).

Таблица 11. Криоскопические константы различных растворителей

Растворитель	Температура плавления, °С	$K_k \times 10^{-3}$, °С/моль
Ацетон	-95,4	2,4
Бензол	5,5	5,1
Вода	0,0	1,8
Диметилсульфоксид	18,4	4,8
1,4-Диоксан	11,7	4,6
о-Крезол	30,9	30,0

Окончание табл. 11

<i>n</i> -Крезол	31,8	37,0
Муравьиная кислота	8,3	8,4
Нитробензол	5,8	5,7
H ₂ SO ₄ ×2H ₂ O	4,8	-39,5
Уксусная кислота	16,75	16,6
Хлороформ	-63,5	-63,2
Циклогексанол	25,15	23,6
CCl ₄	-22,96	23,8-28,6

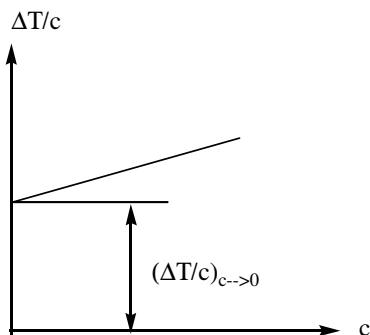


Рис. 13. Зависимость отношения $\Delta T_k/c$ от концентрации C

точности измерения температурной дисперсии ΔT_k . Метод позволяет определять молекулярные массы до $(2 \div 2,5) \times 10^3$

При работе с гигроскопическими растворителями к муфте, в которой вращается мешалка, присоединяют поглотитель с серной кислотой. Криоскопическая ячейка с рубашкой укреплена в стакане (3) с охлаждающей смесью, температуру которой поддерживают на $2-3^{\circ}\text{C}$ ниже температуры кристаллизации растворителя. В стакане (3) укреплена мешалка (6).

Экстраполяцией полученной прямой к бесконечному разбавлению определяют искомое значение $(\Delta T_k/c)_{c \rightarrow 0}$ и рассчитывают \overline{M}_n по формуле

$$\overline{M}_n = K_k / (\Delta T_k / c)_{c \rightarrow 0}.$$

Границы применения криоскопического метода определения молекулярных масс полимеров зависят от

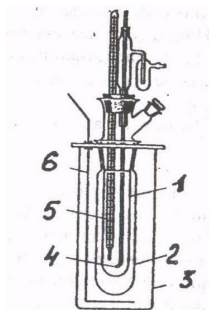


Рис.14. Прибор для определения молекулярной массы полимера криоскопическим методом:

- 1 - криоскопическая ячейка с боковым отводом;
2 – пробирка; 3 – стакан;
4,6 - мешалки;
5 – термометр Бекмана*

Определение температурной депрессии и молекулярной массы криоскопическим методом

Цель работы: определить температурную депрессию растворов полимера при различных его концентрациях и рассчитать молекулярную массу полимера

Реактивы:

- 1) полимер или олигомер (по заданию);
- 2) растворитель (по таблице 11);
- 3) охлаждающая смесь.

Приборы и оборудование: криоскоп; водяная баня; пипетка объемом 25 см^3 , шпатель, часовое стекло.

Порядок выполнения работы:

1. Собрать прибор, указанный на рис. 14.
2. На аналитических весах взвесить криоскопическую ячейку.
3. Отмерить во взвешенную криоскопическую ячейку 25 см^3 растворителя.
4. Взвесить криоскопическую ячейку с растворителем.
5. Провести опыт, фиксируя температуру кристаллизации растворителя (не менее 3 раз).
6. На аналитических весах взвесить $0,05 \text{ г}$ переосажденного и высушенного до постоянной массы полимера.
7. Навеску полимера поместить в криоскопическую ячейку с растворителем.
8. После растворения полимера определить температуру кристаллизации T_1 раствора (не менее 3 раз), повторив опыт при трех различных концентрациях полимера.
9. Провести вычисления.

Методика работы

Во взвешенную криоскопическую ячейку помещают 25 см³ тщательно очищенного растворителя и повторным взвешиванием на аналитических весах определяют его количество (навеску p_0). Криоскопическую ячейку помещают в криоскоп и с помощью термометра Бекмана фиксируют изменение температуры растворителя в ячейке. Затем при непрерывном перемешивании растворителя в ячейке понижают температуру охлаждающей смеси в термостатирующем стакане на 1-2⁰С ниже температуры замерзания растворителя. При этом в результате переохлаждения растворителя температура вначале понижается ниже температуры кристаллизации. Далее в результате выделения теплоты кристаллизации температура повышается и затем становится постоянной. Эта температура соответствует температуре кристаллизации растворителя.

Ячейку извлекают из криоскопа, помещают в баню с теплой водой (температура в бане должна на 2-5⁰С превышать температуру плавления растворителя), чтобы расплавить растворитель. После плавления растворителя повторяют измерения температуры его кристаллизации. По результатам трех измерений определяют среднее значение температуры кристаллизации растворителя T_0 .

На аналитических весах взвешивают 0,05 г (p_1) переосажденного и высушенного до постоянной массы полимера и помещают в криоскопическую ячейку с растворителем. После растворения полимера определяют температуру кристаллизации полученного раствора T_1 . Затем ячейку нагревают в бане с теплой водой выше температуры плавления растворителя. Аналогичные измерения температуры кристаллизации проводят для трех разных концентраций растворов, при этом каждый раз в ячейку вносят новую навеску ($\Delta p' = \Delta p'' = \Delta p''' = 0,05$ г) полимера.

Результаты измерений вносят в таблицу 12. На основании полученных данных вычисляют для каждой концентрации раствора полимера рассчитывают отношение $\Delta T/c$ и строят графическую зависимость $\Delta T/c$ от величины c .

Таблица 12. Результаты эксперимента

№ опыта	Навеска полимера, г	Концентрация полимера, %	Температура кристаллизации раствора, °С	Температура депрессии, °С
1	p_1	$c_1=(p_1 \cdot 100)/p_0$	T_1	$\Delta T_1=T_0-T_1$
2	$p_1+\Delta p'=p_2$	$c_2=(p_2 \cdot 100)/p_0$	T_2	$\Delta T_2=T_0-T_2$
3	$p_2+\Delta p''=p_3$	$c_3=(p_3 \cdot 100)/p_0$	T_3	$\Delta T_3=T_0-T_3$
4	$p_3+\Delta p'''=p_4$	$c_4=(p_4 \cdot 100)/p_0$	T_4	$\Delta T_4=T_0-T_4$

Экстраполяцией полученной прямой к бесконечному разбавлению находят $(\Delta T/c)_{c \rightarrow 0}$ (рис. 13). По найденным значениям $(\Delta T/c)_{c \rightarrow 0}$ и криоскопической постоянной растворителя (см. табл. 11) рассчитывают среднечисловую молекулярную массу полимера по формуле:

$$\overline{M}_n = K_k / (\Delta T_k / c)_{c \rightarrow 0},$$

где K_k - криоскопическая константа, c – концентрация полимера, ΔT - температурная депрессия.

7.2.2 Вискозиметрический метод

Одним из наиболее распространенных и широко применяемых относительных методов измерения молекулярной массы является измерение вязкости по Штаудингеру. Метод основан на том, что линейные молекулы, находящиеся в растворителе, даже при относительно низких концентрациях значительно повышают его вязкость, причем повышение вязкости раствора пропорционально увеличению молекулярной массы. Изменение вязкости с изменением молекулярной массы растворенного полимера определяется уравнением Штаудингера:

$$M=(1/K)(\eta_{yo}/c),$$

где K – константа характерная для данного полимераналогичного ряда; $\eta_{yo}=(\eta-\eta_0)/\eta_0$ – удельная вязкость или соотношение разности вязкости раствора и растворителя к вязкости растворителя; c – концентрация раствора полимера.

Этот метод применим только к линейным и малоразветвленным макромолекулам и не подходит для шарообразных или сильно разветвленных макромолекул (глобулярные белки, гликогены).

Для расчета средневязкостной молекулярной массы полимера применяется уравнение Марка-Куна-Хаувинка: $[\eta]=K \cdot M^\alpha$, где K и α - коэффициенты, характерные для каждой пары полимер-растворитель при определенной температуре измерения; $[\eta]$ – характеристическая вязкость.

В настоящее время практически для всех полимеров известны значения коэффициентов K и α .

Определение средневязкостной молекулярной массы полимеров

Для расчета молекулярной массы удобнее вышеприведенное уравнение Марка-Куна-Хаувинка преобразовать:

$$M_\eta = (1/K)^{1/\alpha} \cdot [\eta]^{1/\alpha}$$

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

$$\eta_{\text{отн}} = \tau_i / \tau_o,$$

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

Для измерения времени истечения растворителя и растворов полимеров различных концентраций применяют вискозиметр Убеллоде (рис. 15), установленный вертикально в термостат, температура в котором поддерживается постоянной (обычно комнатная). В вискозиметр через широкую трубку заливают 15-20 см³ растворителя и термостатируют 10-15 минут. К измерительной трубке прибора присоединяют резиновую грушу и при закрытой рубке засасывают жидкость на 1 см выше верхней метки измерительного шарика, после чего передавливают ее обратно и повторяют эту операцию 2-3 раза.

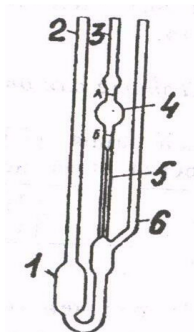


Рис. 15. Вискозиметр Убеллоде: 1 – резервуар; 2, 3, 6 – трубки; 4 – измерительный шарик; 5 – капилляр; А, Б – метки

Для измерения времени истечения растворителя его точно так же засасывают в измерительный шарик, а затем грушу отсоединяют и третью трубку открывают. В результате в нижнем шарике образуется висящий уровень, что обеспечивает более высокую точность определения. Время истечения растворителя от верхней до нижней отметки измерительного шарика измеряют с помощью секундомера. Замеры проводят 2-3 раза, причем показания секундомера не должны различаться более чем на 0,2 с, и вычисляют среднее значение времени истечения τ_0 .

Затем вискозиметр извлекают из термостата, растворитель сливают через широкую трубку и остатки его удаляют, продувая вискозиметр воздухом (с помощью груши или подсоединив широкую трубку к водоструйному насосу).

Для определения времен истечения растворов полимера нескольких концентраций используют исходный раствор с максимальной для серии измерений концентрацией C_1 (г/дл^{*}). В сухой вискозиметр, снова установленный в термостат, вливают точное количество исходного раствора (V_0 , для стандартного вискозиметра = 15 см³), выдерживают 10-15 мин и точно также, как для растворителя, определяют время его истечения τ_i . Не выливая находящийся в вискозиметре раствор, добавляют туда 1,5 см³ растворителя (V_1) и после тщательного перемешивания определяют время истечения получившегося раствора τ_2 . Концентрацию этого раствора C_2 легко рассчитать из соотношения

$$C_2 = C_1 / (1 + V_1 / V_0).$$

Точно так же находят времена истечения еще нескольких растворов, постепенно понижая их концентрацию введением определенных объемов растворителя (V_2 , V_3 , V_4 и т.д.). Концентрации получен-

* 1 дл = 100 см³

ных растворов после каждого разбавления рассчитывают по аналогичным соотношениям:

$$C_3 = C_1 / [1 + (V_1 + V_2) / V_0],$$

$$C_4 = C_1 / [1 + (V_1 + V_2 + V_3) / V_0] \text{ и т.д.}$$

Рекомендуемые значения вводимых объемов растворителя: $V_2 = 2,0 \text{ см}^3$, $V_3 = 2,5 \text{ см}^3$, $V_4 = 4,0 \text{ см}^3$, $V_5 = 8,0 \text{ см}^3$, $V_6 = 10 \text{ см}^3$. Результаты измерений и расчетов вносят в таблицу 13.

Таблица 13. Данные эксперимента по определению вязкости растворов

Количество добавленного растворителя $V_i, \text{ см}^3$	Концентрация полученного раствора $C_i, \text{ г/дл}$	Время истечения $\tau, \text{ с}$; для параллельных измерений				Среднее значение $\tau_i, \text{ с}$
		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 полученных данных (табл.13) рассчитывают необходимые величины и заполняют таблицу 14.

Таблица 14. Данные для определения характеристической вязкости ($\tau_0 = \dots \text{с}$)

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

По полученным данным строят график (рис. 16), откладывая по горизонтальной оси концентрацию раствора C_i (г/дл), а по вертикальной – $(\eta_{\text{отн}} - 1) / C_i$ (дл/г), причем обе оси должны начинаться с нуля.

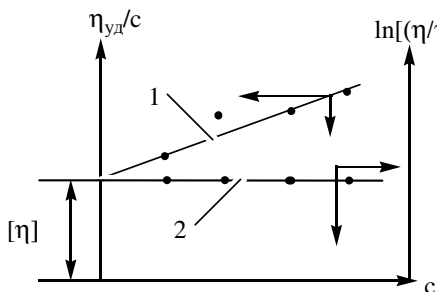


Рис. 16. Зависимость приведенной вязкости $\eta_{уд}/c$ и логарифма приведенной вязкости $\ln[(\eta/\eta_0)/c]$ от концентрации полимера c .

Прямая, проведенная через экспериментальные точки, отсекает на вертикальной оси отрезок, соответствующий величине $[\eta]$ (дл/г). Далее по формуле рассчитывают средне-вязкостную молекулярную массу исследованного полимера. Значения констант можно найти в справочной литературе, а для некоторых полимеров и растворителей они приведены в таблице 15.

Таблица 15. Значения констант K , α и их производных в уравнении Куна-Марка-Хаувинка

Полимер	Растворитель	$K \cdot 10^4$, дл/г	α	$1/\alpha$	$(1/K)^{1/\alpha}$
Полибутадиен	толуол	11,0	0,62	1,613	59140
	циклогексан	3,6	0,70	1,428	83120
Бутадиен-стирольный каучук	толуол	5,25	0,67	1,493	78590
	бензол	5,4	0,66	1,515	89320
Полистирол	толуол	1,7	0,69	1,449	290400
	циклогексан	3,64	0,58	1,712	773900
Полиизопрен	толуол	5,0	0,67	1,493	84480
	бензол	5,02	0,67	1,481	77230
Полидиметилсилоксан	толуол	3,0	0,62	1,613	480600
	циклогексан	0,26	0,89	1,124	141800
Полиизобутилен	толуол	8,7	0,56	1,786	291600
	циклогексан	4,05	0,72	1,389	51500
Бутилкаучук	тензол	13,4	0,63	1,587	36310
	тетрахлоруглерод	10,3	0,70	1,428	18500
Полихлоропрен	бензол	2,0	0,70	1,428	192400
	Метилэтил-кетон	7,0	0,54	1,852	695300
Полиметил-метакрилат	толуол	0,71	0,73	1,37	480800
	бензол	0,47	0,77	1,299	419800

При оформлении работы нужно написать формулу исследованного полимера, охарактеризовать применяемый растворитель, описать конструкцию вискозиметра и ход проведения эксперимента, заполнить соответствующие таблицы, построить необходимые графики, определить по ним величины $[\eta]$ и рассчитать средние значения молекулярной массы.

Определение молекулярной массы полимера методом гель – проникающей хроматографии

Оборудование и реактивы: Гель – хроматограф «Waters – 150С» с набором из 4 колонок, заполненных микростирогелем. Условия элюирования: растворитель – тетрагидрофуран, температура 298К, скорость элюирования 1 см³/мин, объем вводимой пробы 0,4·10⁻² см³, концентрация раствора 0,025 % масс.

Принципиальная схема гель – хроматографа фирмы «Waters» и принципы его работы приведены в учебном пособии¹.

Порядок выполнения работы:

Калибровка колонок осуществляется с использованием 10 полистирольных стандартов фирмы Waters. Расчет производится по прямолинейной части калибровочной кривой, которая подчиняется уравнению:

$$V(L) = 60,66 - 5,92 \lg M$$

Молекулярные характеристики полимеров рассчитываются автоматически с помощью компьютера, входящего в схему прибора, после задания соответствующей программы. Вычисленные результаты будут печататься после вычерчивания хроматограммы. Расчет может производиться при помощи методов процента по площади (или процента по высоте) внешнего стандартного образца или нормализации. Вычисления охватывают \bar{M}_n , \bar{M}_w , \bar{M}_L , \bar{M}_v , характеристическую вязкость и ММР.

Отчет, представляемый компьютером прибора: обычно содержит следующую основную информацию:

1. Заголовок:

- дата, время ввода пробы,

¹ Вольфсон С.И. Молекулярные характеристики эластомеров и методы их определения. - Учебное пособие. - Казань, КХТИ, 1980.

- скорость вывода графиков,
- номера измерения и вычисления,
- тип колонки, тип растворителя, идентификационный номер оператора,
- тип вычислений, коэффициенты количественной оценки образца,

2. Информация о пике:

- номер пика, высота пика, время удерживания для данного пика,
 - ожидаемое время удерживания, площадь пика,
 - способ расчета площади пика, коэффициент отклика.
- 8 Стандартные методы испытаний

8 СТАНДАРТНЫЕ МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ

8.1 Метод определения кислотного числа

Кислотное число и содержание карбоксильных групп определяют титрованием растворенной навески исследуемого полимера щелочью. В зависимости от применяемого растворителя и растворимости полимера используют спиртовой (этанольный) или водный раствор щелочи. В качестве растворителя можно применять также спирто-бензольную или спирто-эфирную смесь (1:1), ацетон, диоксан и др. Кислотное число характеризуется числом мг КОН, необходимым для нейтрализации карбоксильных групп, содержащихся в 1 г анализируемого полимера.

Реактивы:

- 1) 0,1N раствор КОН в абсолютизированном этиловом спирте;
- 2) абсолютизированный этиловый спирт;
- 3) вода дистиллированная;
- 4) 0,1%-ный раствор тимолового синего в абсолютном этиловом спирте;
- 5) 1%-ный раствор фенолфталеина в абсолютном этиловом спирте;
- 6) растворители:
 - а) смесь толуола или бензола с абсолютным этиловым спиртом (2:1 по объему);
 - б) хлороформ, нейтрализованный в присутствии тимолового синего;
 - в) ацетон;
 - г) смесь бензола с абсолютным этиловым спиртом (1:1 по объему).

Посуда и оборудование: пипетки объемом 25 – 50 см³; бюретки емкостью 25 см³; колбы емкостью 250 см³.

8.1.1 Определение частичного кислотного числа полиэфира

Сущность метода определения частичного кислотного числа заключается в нейтрализации раствора полиэфирной смолы раствором едкого кали в абсолютном этиловом спирте в присутствии индикатора. При этом определяют частичное кислотное число, соответствующее нейтрализации всех карбоксильных групп полиэфира, свободных кислот и половины свободных ангидридов, содержащихся в 1г полиэфирной смолы.

Для проведения анализа около 0,5-1 г смолы помещают в колбу и приливают пипеткой 50 см³ растворителя. Закрыв колбу пробкой, круговым вращением полностью растворяют смолу. Если смола в течение 5 мин не растворится, то берут навеску и растворяют ее в смеси из 50 см³ растворителя и 25 см³ ацетона. После полного растворения смолы в колбу добавляют 5 капель индикатора и титруют содержимое колбы 0,1 N спиртовым раствором КОН до перехода окраски из желтой в синюю. Синяя окраска должна сохраняться в течение 15-20 секунд. Одновременно проводят контрольный опыт в тех же условиях. Анализ проводят под тягой.

Частичное кислотное число (X) в мг КОН на 1 г вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(V - V_0) \times 5,61}{m},$$

где V – объем точно 0,1N раствора КОН, израсходованного на титрование навески смолы, см³; V_0 – объем точно 0,1N раствора КОН, израсходованного на титрование контрольного опыта, см³; 5,61 – масса КОН, содержащаяся в 1 см³, мг; m – масса навески смолы, г.

8.1.2 Определение полного кислотного числа полиэфиров

Сущность метода определения полного кислотного числа заключается в нейтрализации раствора полиэфирной смолы водным раствором едкого кали в присутствии индикатора. При этом определяют полное кислотное число, соответствующее нейтрализации концевых карбоксильных групп полиэфира, свободных кислот и ангидридов, содержащихся в 1г полиэфирной смолы.

Для проведения анализа около 0,5-1г смолы, взвешенной с погрешностью не более 0,0002г, помещают в колбу и приливают пипеткой 50 см³ растворителя. Закрыв колбу пробкой, круговым вращением полностью растворяют смолу. После полного растворения смолы, в колбу добавляют 5-6 капель индикатора фенолфталеина и титруют содержимое колбы 0,1N водным раствором КОН до появления устойчивой розовой окраски. Анализ проводят под тягой.

Полное кислотное число (X_1) в мг КОН на 1 г вычисляют по формуле:

$$X_1 = \frac{V \times 5,61}{m},$$

где V – объем 0,1 N раствора КОН, израсходованного на титрование навески смолы, см³; 5,61 – масса КОН, содержащаяся в 1 см³, мг; m – масса навески смолы, г.

За результат анализа при определении полного или частичного кислотного числа принимают среднее арифметическое двух определений. Результаты анализа записывают в протокол, который должен содержать следующие данные: а) наименование показателя (полное или частичное кислотное число); б) наименование и марку смолы; в) наименование и марку растворителя; г) обозначение нормативно-технической документации; д) условия проведения анализа; е) результаты анализа, среднее арифметическое.

8.2 Метод определения содержания гидроксильных групп

Метод основан на способности оксисоединений взаимодействовать с уксусным ангидридом с образованием сложного эфира:



Для ацетилирования применяют смесь уксусного ангидрида и пиридина. Пиридин связывает выделяющуюся уксусную кислоту и устраняет возможность гидролиза образующегося сложного эфира. Соль пиридина устойчива в безводной среде и разлагается при добавлении воды. Выделившуюся уксусную кислоту отфильтровывают щелочью.

Реактивы:

- 1) Ангидрид фталевый, ч.д.а.
- 2) Ангидрид уксусный, ч.д.а. (свежеперегнанный, $T_{\text{кип.}}=136-140^{\circ}\text{C}$)
- 3) Пиридин, ч.д.а. (свежеперегнанный, $T_{\text{кип.}}=114-116^{\circ}\text{C}$)
- 4) Вода дистиллированная

- 5) Калия гидроокись, ч.д.а., 0,5N (моль/дм³) раствор в воде и 0,5N в метаноле (моль/дм³).
- 6) Ацетон, ч.д.а.
- 7) Фенолфталеин, спиртовой раствор (по ГОСТ 4919.1-77)

Посуда и оборудование: коническая колба объемом 200 или 250 см³; бюретка вместимостью 25 см³; мерный цилиндр объемом 25 см³; обратный холодильник; электрическая плитка, баня жидкостная.

Смесь для фталирования готовят следующим образом: 14 г фталевого ангидрида растворяют в 100 см³ пиридина. Хранят в сосуде из темного стекла.

Смесь для ацетилирования готовят следующим образом: обезвоженный уксусный ангидрид и пиридин смешивают в объемном соотношении 1:3. Хранят в сосуде из темного стекла не более 2 суток.

8.2.1 Определение гидроксильного числа сложных полиэфиров

Массу навески выбирают по табл. 16 в зависимости от величины ожидаемого гидроксильного числа. Если навеска более 2,5г, ее растворяют в 5 см³ пиридина.

В колбу добавляют пипеткой 5 см³ смеси для ацетилирования, перемешивают, присоединяют обратный холодильник, и нагревают в бане с температурой 100-95⁰С в течение 1 часа. Затем охлаждают до 60⁰С и добавляют через холодильник 10 см³ дистиллированной воды, осторожно перемешивают и нагревают в течение 10 мин. После нагревания колбу с холодильником вынимают из бани и охлаждают на воздухе до комнатной температуры. Конденсат, оставшийся в холодильнике смывают в колбу при помощи 15 см³ ацетона. Затем снимают холодильник, добавляют 5 капель фенолфталеина и титруют содержимое колбы 0,1N раствором гидроокиси калия до появления розовой окраски, сохраняющейся в течение 30 секунд. Одновременно проводят контрольный опыт в тех же условиях. Для полиэфиров высокой молекулярной массы, не растворяющихся в водном растворе КОН используют метанольный раствор.

Гидроксильное число (X) в мг КОН/г полиэфира вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \times 5,61}{m}$$

где V_1 – объем точно 0,1N раствора КОН, израсходованного на титрование контрольного опыта, см^3 ; V_2 – объем точно 0,1N раствора КОН, израсходованного на титрование анализируемого раствора, см^3 ; 5,61 – масса КОН, содержащаяся в 1 см^3 , мг; m – масса навески, г.

Таблица 16. Гидроксильные числа сложных полиэфиров в зависимости от массы навески

Гидроксильное число, мг КОН/г	Масса навески, г	Гидроксильное число, мг КОН/г	Масса навески, г
20-30	6,5-8,0	100-150	1,8-2,0
30-40	5,0-7,0	150-200	1,3-1,5
40-50	4,5-5,5	200-300	0,7-0,9
50-60	3,7-4,2	300-400	0,4-0,6
60-80	3,3-3,7	400-600	0,25-0,35
80-100	2,3-2,7	600-1000	0,15-0,25

За результат анализа принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений. Результат записывают с точностью до: 0,1 мг КОН при гидроксильном числе до 100 мг КОН/г и 1 мг КОН при гидроксильном числе свыше 100 мг КОН/г

8.2.2 Определение гидроксильного числа простых полиэфиров

Пробу полиэфира взвешивают в конической колбе с погрешностью 0,001г. Массу навески выбирают по табл. 17 в зависимости от величины ожидаемого гидроксильного числа.

В колбу добавляют пипеткой 25 см^3 смеси для фталирования, перемешивают, присоединяют обратный холодильник, и нагревают в бане с температурой 115 $^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа. После нагревания колбу с холодильником вынимают из бани и охлаждают на воздухе до комнатной температуры. Конденсат, оставшийся в холодильнике смывают в колбу при помощи 15 см^3 пиридина. Затем снимают холодильник, добавляют 5 капель фенолфталеина и титруют содержимое колбы 0,5N раствором гидроокиси калия до появления устойчивой розовой окраски. Одновременно проводят контрольный опыт в тех же условиях.

Таблица 17. Гидроксильные числа простых полиэфиров в зависимости от массы навески

Гидроксильное число, мг КОН/г	Масса навески, г	Гидроксильное число, мг КОН/г	Масса навески, г
20-30	19-21	200-250	2,0-2,4
30-40	13-15	250-300	1,8-2,0
40-50	11-13	300-370	1,4-1,6
50-60	8-10	370-450	1,2-1,4
60-80	6,5-7,5	450-600	0,9-1,1
80-120	4,5-5,5	600-800	0,6-0,8
120-160	3,0-4,0	800-1000	0,5-0,7
160-200	2,6-3,0		

За результат анализа принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений. Результат записывают с точностью до: 0,1 мг КОН при гидроксильном числе до 100 мг КОН/г и 1 мг КОН при гидроксильном числе свыше 100 мг КОН/г.

8.3 Метод определения содержания ацетатных групп

Реактивы:

- 1) 0,5N водный раствор NaOH;
- 2) 0,5N водный раствор HCl;
- 3) Индикатор фенолфталеин.

Посуда и оборудование: коническая колба объемом 200 или 250 см³; бюретка вместимостью 25 см³; мерный цилиндр объемом 25 см³; обратный холодильник; электрическая плитка.

Проведение анализа

В коническую колбу емкостью 200-250 см³ на аналитических весах с точностью до 0,0002г берут навеску анализируемого вещества 2,0-2,5г. Растворяют навеску в небольшом количестве дистиллированной воды и определяют кислотное число, титруя 0,5N раствором едкого натра в присутствии фенолфталеина (нейтрализация пробы).

Затем к нейтрализованной пробе прибавляют 15-20 см³ 0,5N NaOH и кипятят раствор с обратным холодильником около 2 часов. По охлаждении избыток щелочи титруют 0,5N HCl, добавив несколько капель фенолфталеина.

Одновременно проводят контрольный опыт без навески.

Процентное содержание ацетатных групп (x) вычисляют по формуле

$$x = \frac{(a - b) \cdot K \cdot 0.095 \cdot 100}{g},$$

где a – количество 0,5N HCl, израсходованного на титрование контрольной пробы (мл); b – количество 0,5N HCl, израсходованного на титрование пробы с навеской (мл); K – поправка на нормальность 0,5N HCl; g – навеска вещества (г); 0,0295 – коэффициент пересчета на группу CH_3COOH , соответствующий 1 мл 0,5N NaOH.

8.4 Метод определения содержания функциональных групп поливинилформала

Реактивы:

- 1) 20%-ный водный раствор H_2SO_4 ;
- 2) 1N солянокислый гидроксилламин;
- 3) водный раствор индикатора метилового оранжевого;
- 4) 0,5N водный раствор NaOH.

Посуда и оборудование: установка для перегонки с водяным паром (рис.17), состоящая из круглодонной колбы объемом 1000 см³, водяного парообразователя, брызгоуловителя и прямого холодильника; электрическая плитка с водяной баней; два мерных цилиндра вместимостью 100 см³; бюретка на 25 см³.

Проведение анализа

Сущность метода состоит в определении формальдегида, выделяющегося в результате разложения поливинилформала 20%-ным раствором серной кислоты. Образовавшийся формальдегид разгоняют с солянокислым гидроксилламином.

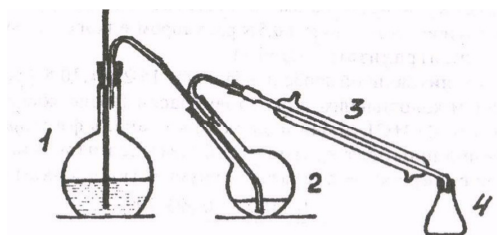


Рис. 17. Установка для перегонки водяным паром:

*1 – круглодонная колба; 2 – водяной паробразователь;
3 – прямой холодильник; 4 – приемная колба*

Точную навеску поливинилформаль около 1 г помещают в колбу для перегонки с водяным паром емкостью 1000 см³ и приливают 100 см³ 20 %-ного раствора серной кислоты. Колбу с одной стороны соединяют с помощью резинового шланга с водяным паробразователем, с другой стороны через брызгоуловитель и прямой холодильник – с приемником для сбора отгона.

Собрав прибор, закрывают зажим на шланге, идущем к паробразователю, и реакционную смесь нагревают до полного растворения навески поливинилформаль. Затем зажим открывают и пускают в колбу водяной пар, не прекращая нагревания реакционной массы в течение всего времени перегонки.

Собирают 1000 см³ отгона и проверяют на кислотность по метиловому оранжевому. Если отгон показывает нейтральную реакцию, к нему приливают 15-20 см³ раствора солянокислого гидроксиламина и оставляют стоять в течение 1 часа. Если же реакция кислая, отгон сначала нейтрализуют 0,5N NaOH, затем приливают 1N солянокислый гидроксиламин и выдерживают смесь 1 час. Соляную кислоту, выделившуюся в результате реакции, титруют 0,5N NaOH в присутствии 15-20 капель метилового оранжевого. Окраску раствора сравнивают с окраской раствора в контрольном опыте.

Контрольную пробу готовят точно так же, как и рабочую, только смесь из колбы отгоняют без навески поливинилформаль. К полученному 1000 см³ отгона добавляют 15-20 см³ 1N солянокислого гидроксиламина, 15-20 капель метилового оранжевого и титруют 0,5N щелочью до оранжевого цвета (до нейтральной реакции).

Процентное содержание групп формаль (x) рассчитывают по формуле

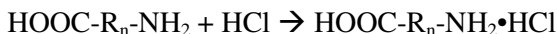
$$x = \frac{(a - b) \cdot K \cdot 0.023 \cdot 100}{g},$$

где *a* – количество 0,5N NaOH, израсходованного на титрование пробы с навеской (см³); *b* – количество 0,5N NaOH, израсходованного на титрование контрольной пробы (см³); *K* – поправка на нормальность 0,5N NaOH; *g* – навеска поливинилформаль (г); 0,023 – количество групп формаль (-O-CH₂-O-), соответствующее 1 мл 0,5N NaOH (г).

8.5 Метод определения аминного числа

Аминное число (а.ч.) характеризуется числом мг HCl, необходимым для связывания аминогрупп, содержащихся в 1 г полимера. Иногда аминное число выражают числом мг KOH, эквивалентным числу мг HCl.

Метод основан на взаимодействии аминогрупп полимера и кислоты:



с последующим титрованием избытка кислоты щелочью.

В большинстве случаев полиамиды нерастворимы в обычных органических растворителях. Поэтому для количественного протекания реакции анализируемый полимер следует тщательно измельчить в тонкодисперсный порошок, хорошо смачиваемый растворителем. С этой целью перед анализом полиамид переосаждают этиловым спиртом из крезоло или фенола.

Реактивы:

- 1) полиамид;
- 2) крезол;
- 3) этиловый спирт.

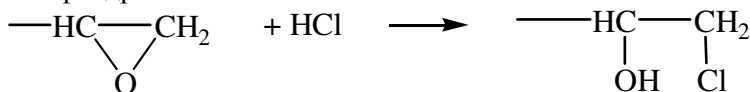
Посуда и оборудование: круглодонная колба; химический стакан; водяная баня; фильтр Шотта.

Проведение анализа

Полиамид измельчают и растворяют в круглодонной в колбе 4-5-кратном количестве крезоло (по массе) при нагревании на водяной бане. В теплый раствор при перемешивании вводят небольшими порциями спирт. Для осаждения применяют тройное по отношению к крезолу количество спирта. Затем содержимое колбы в течение 2-3 ч охлаждают, полиамид отфильтровывают на фильтре Шотта, промывают спиртом до полного удаления крезоло и сушат в вакуум-шкафу при 30-40⁰С. Высушенный продукт растирают в ступке и просеивают через сито. Подготовленный для анализа полиамид хранят в склянке с пришлифованной пробкой.

8.6 Метод определения эпоксидных групп

Метод определения эпоксидных групп основан на способности эпоксидной группы полимера присоединять хлорид водорода с образованием хлоргидрина:



По разности между количеством введенной и непрорегировавшей кислоты, определяемой титрованием щелочью, рассчитывают содержание эпоксидных групп. Для проведения реакции гидрохлорирования используют различные растворители: ацетон, пиридин, смесь хлороформа с пиридином, диоксан, сложные эфиры. Растворители тщательно высушивают, так как в присутствии воды могут протекать нежелательные побочные реакции.

Очень часто определяют не процентное содержание эпоксидных групп, а «эпоксидный эквивалент» или «эпоксидное число».

Эпоксидный эквивалент – это масса одного грамм-эквивалента, выраженная в граммах. Если предположить, что полимер имеет линейное строение и на каждом конце цепи содержится по одной эпоксидной группе, тогда эпоксидный эквивалент будет равен $\frac{1}{2}$ средней молекулярной массы диэпоксидного олигомера, $\frac{1}{3}$ средней молекулярной массы триэпоксидного олигомера и т.д.

Эпоксидное число – это число эпоксидных групп, содержащихся в 100 г олигомера. Делением эпоксидного числа на 100 получают значение эпоксидного эквивалента.

Реактивы:

- 1) 0,2N раствора HCl в ацетоне;
- 2) ацетон;
- 3) 0,1N раствор NaOH;
- 4) фенолфталенин.

Посуда и оборудование: коническая колба емкостью 250 см³; пипетка объемом 30 см³.

Проведение анализа

Навеску испытуемого олигомера (0,2-0,6г) взвешенную с точностью 0,0002г, помещают в коническую колбу и добавляют пипеткой 30 см³ 0,2N раствора HCl в ацетоне. Колбу закрывают пробкой, выдерживают 2,5ч и вводят 10 см³ ацетона (для предотвращения помутнения раствора при титровании). После перемешивания избыток HCl

титруют 0,1N раствором NaOH в присутствии фенолфталеина. Анализируют две пробы. Из полученных результатов принимают среднее значение. Параллельно ставят контрольный опыт.

Содержание эпоксидных групп X (в %) рассчитывают по формуле:

$$X = (V_1 - V_2)F \cdot 0,0043 \cdot 100 / g$$

где V_1 – объем 0,1N раствора NaOH, израсходованного на титрование контрольной пробы, см^3 ; V_2 – объем 0,1N раствора NaOH, израсходованного на титрование анализируемой пробы, см^3 ; F – поправочный коэффициент 0,1N раствора NaOH, г; g – навеска, г.

Примечание.

1. Для приготовления 0,2N раствора HCl в ацетоне к 1000 см^3 сухого перегнанного ацетона добавляют 17 см^3 концентрированной HCl ($d=1,18 \div 1,9 \text{ г/см}^3$).

2. Перед началом анализа следует определить кислотность или основность анализируемого продукта (титрованием 0,1N раствором щелочи или кислоты) и внести при расчете соответствующую поправку.

8.7 Метод определения степени ненасыщенности

8.7.1 Определение степени ненасыщенности бромным методом

Бромное (йодное) число характеризуется количеством галогена (г), присоединившегося к 100 г полимера. Наибольшее распространение получил бромид-броматный метод, в котором бромирование проводят раствором KBr и KBrO_3 (бромид-броматный раствор), выделяющим свободный бром под действием концентрированной соляной кислоты.

Реактивы: для анализа готовят растворы - 5,568 г KBrO_3 и 40 г KBr в 1000 см^3 воды, 10% раствор йодида калия, 10% раствор HCl и 0,1N раствор тиосульфата натрия.

Посуда и оборудование: конические колбы емкостью 250 см^3 ; химические стаканы; бюретка на 50 см^3 .

Проведение анализа

В две конические колбы помещают точно взвешенные навески (1-2г) исследуемого полимера и добавляют по 10 см^3 четыреххлори-

стого углерода или хлороформа. Параллельно ставят контрольный опыт. После растворения полимера в колбы добавляют точно 25 см³ бромид-броматного раствора и 10 см³ 10 % раствора соляной кислоты, осторожно взбалтывают и оставляют на 4 ч в темноте. Затем приливают 15 см³ 10% раствора йодида калия и 150 см³ воды. Выделившийся йод титруют 0,1N раствором тиосульфата в присутствии раствора крахмала до обесцвечивания.

Бромное число (б.ч.) рассчитывают по формуле

$$\text{б.ч.} = \frac{(a - b) \cdot 0,008 \cdot 100}{g},$$

где a – объем раствора тиосульфата, израсходованного на титрование контрольной пробы, см³; b – объем раствора тиосульфата, израсходованного на титрование анализируемой пробы, см³; 0,008 – количество брома, соответствующее 1 см³ 0,1N раствора тиосульфата, г; g – навеска полимера, г.

8.7.2 Определение степени ненасыщенности методом озонлиза

Реактивы:

- 1) высоконенасыщенные каучуки СКИ-3, СКН, СКД;
- 2) малоненасыщенные каучуки СКЭПТ, СКТ;
- 3) пластмассы – СКТВ, ПВХ, ПП.

Посуда и оборудование: коническая колба объемом 100 см³; установка для озонирования (рис. 10).

Проведение анализа

Навеску высоконенасыщенного полимера 0,5г или 5г малоненасыщенного каучука или пластмассы, взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0002 г, помещают в коническую колбу объемом 100 см³ и растворяют в 50–100 см³ хлороформа. Заполняют склянку (10), наливают раствор йодистого калия. Устанавливают с помощью ротаметра требуемый расход газа (6000–8000 см³/ч), с помощью крана (7) направляют его через колонки (11) и включают трансформатор (6). Через 3 – 5 минут озонкислородную смесь направляют в реактор (8), в качестве которого используется коническая колба с полученным и охлажденным до –60⁰С раствором полимера. По секундомеру определяют время озонирования ($t_{\text{оз.}}$), соответствующую

щее изменению окраски в склянке (10). Количество двойных связей в навеске полимера определяют по формуле:

$$C_{\text{практ.}} = Q_{\text{оз.}} \times (t_{\text{оз.}} - t_{\text{хол.}}), \text{ моль,}$$

где $Q_{\text{оз.}}$ – Производительность озонатора, моль/мин; $t_{\text{оз.}}$ – время озонирования раствора каучука, мин; $t_{\text{хол.}}$ – время озонирования холостой пробы, мин. Пересчитывают содержание двойных связей на 1 г полимера.

8.8 Методы определения содержания стабилизаторов в полимерах и олигомерах

8.8.1 Определение содержания стабилизатора фенольного типа в жидком полимере по ИК-спектрам поглощения

Метод основан на способности вещества избирательно взаимодействовать с электромагнитным излучением с поглощением энергии в инфракрасной области спектра.

На основании проведенного предварительного исследования ИК-спектра стабилизатора выбирается аналитическая полоса поглощения валентных колебаний гидроксильных групп (для ионола – 3640 см^{-1}).

Для обработки данных используют метод базисных линий. Базисная линия проводится между точками спектра, соответствующими 3500 и 3700 см^{-1} (рис. 18).

Для обеспечения величины оптической плотности в пределах $0,3-0,8$ применяется кювета с одной и той же толщиной слоя как для выполнения съемок при калибровке, так и при выполнении аналитических работ.

Для количественного определения содержания стабилизатора в масле рекомендуется использовать графический способ вычисления концентраций. Этот метод дает возможность избежать ошибки за счет отражения излучения, рассея-

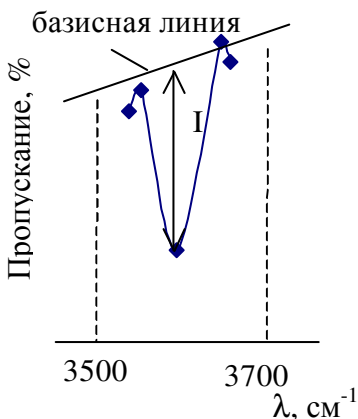


Рис. 18. Способ построения базисной линии

ния излучения в приборе и образце, поглощения в окошках кюветы. Предварительно строят калибровочный график.

Построение калибровочных графиков. Предварительно приготавливают стандартные растворы стабилизатора (ионола) в масле.

Приготовление стандартного раствора ионола: 0,5г очищенного ионола растворяют в 250 см³ трансформаторного масла в мерной колбе вместимостью 250 см³. Полученный раствор содержит 0,002г ионола в 1 мл. Точность взвешивания при приготовлении стандартных растворов до 0,0002г. В мерные колбы вместимостью 50 см³ наливают 0,25; 0,5; 1,0; 1,5см³ и так далее стандартного раствора ионола в трансформаторном масле, а затем в них вливают до метки трансформаторное масло.

После перемешивания снимают ИК-спектры. Строят калибровочный график, откладывая по оси ординат показания прибора, а по оси абсцисс – содержание ионола (в г). Также снимают ИК-спектр масла, не содержащего ионол.

Для определения точности измерений для каждой концентрации подсчитывают ошибку по следующей формуле:

$$r = 0,4769 \sqrt{\frac{2 \sum_{i=1}^n (x_i - \varepsilon)^2}{n}},$$

где r – вероятная ошибка; ε – среднее значение оптической плотности; x_i – найденное значение; n – число определений (не менее 5).

Далее строится график в координатах зависимости оптической плотности (E) искусственных смесей-эталонов стабилизатора (ионола) с трансформаторным маслом от концентрации стабилизатора (C).

Оптическая плотность E вычисляется по формуле

$$E = \lg \frac{J_0}{J},$$

где J – интенсивность полосы 3640 см⁻¹ в максимуме поглощения масла при добавлении ионола; J_0 – интенсивность поглощения масла без ионола на 3640 см⁻¹.

Проведение испытания и обработка результатов

В кювету помещают испытуемое масло, снимают ИК-спектр. Вычисляют оптическую плотность (E). По графику зависимости оптической плотности испытуемого образца определяется концентрация стабилизатора (ионола) в масле.

8.8.2 Определение содержания стабилизатора аминного типа в каучуке методом колориметрии

Метод заключается в экстрагировании антиоксиданта из каучука спирто-толуольной смесью и последующем колориметрическом определении.

Определение дифенил-*пара*-фенилендиамина (ДФФД) основано на колориметрировании окраски, возникающей при взаимодействии с окисляющимся реактивом.

Определение N-фенил- β -нафтиламина (неозона Д) – на колориметрировании окраски, образующейся при взаимодействии с хлористым п-нитробензолдиазонием.

Построение калибровочных графиков. Предварительно готовят стандартные растворы стабилизатора.

Приготовление стандартного раствора неозона Д: 0,025г очищенного неозона Д (перекристаллизовывают из этилового спирта) растворяют в 250 см³ этилового спирта в мерной колбе вместимостью 250см³. Полученный раствор содержит 0,0001г неозона Д в 1 см³.

Приготовление стандартного раствора ДФФД: 0,025г очищенного ДФФД (перекристаллизовывают из бензола) растворяют в 250 см³ ацетона в мерной колбе вместимостью 250 см³. Полученный раствор содержит 0,0001г ДФФД в 1 см³.

Точность взвешивания при приготовлении стандартных растворов до 0,0002 г.

Построение калибровочных графиков для реакции взаимодействия с хлористым п-нитробензолдиазонием. В мерные колбы вместимостью 50 см³ наливают 0,5; 1,0; 1,5 см³ и так далее стандартного раствора неозона Д, по 20 см³ этилового спирта и по 2 см³ раствора хлористого п-нитробензолдиазония.

Колбы оставляют на 10 мин., а затем в них вливают до метки этиловый спирт. После перемешивания полученные растворы колориметрируют на фотоэлектрокалориметре с зеленым светофильтром в кюветах с толщиной поглощающего слоя жидкости 30 мм. В кювету сравнения наливают дистиллированную воду.

Строят калибровочный график 1, откладывая по оси ординат показания прибора, а по оси абсцисс – содержание неозона Д (в г).

Аналогичным образом получают калибровочный график 2 для ДФФД.

Построение калибровочного графика для реакции взаимодействия с окисляющимся реактивом. В мерные колбы вместимостью 25 см³ наливают 0,5; 1,0; 1,5 см³ и так далее стандартного раствора ДФФД и доливают до метки окисляющимся реактивом. Затем содержимое колб колориметрируют на фотоэлектроколориметре с синим светофильтром в кюветах с толщиной слоя жидкости 30 мм. В кювету сравнения наливают дистиллированную воду.

Строят калибровочный график 3, откладывая по оси ординат показания прибора, а по оси абсцисс – содержание ДФФД (в г).

Подготовка к испытанию

В круглодонную колбу помещают 1г мелко нарезанного каучука, взвешенного с точностью до 0,0002г и 30 см³ спиртотолуольной смеси. Колбу соединяют с пришлифованным холодильником, нагревают на песчаной бане до кипения содержимого и кипятят в течение 30 минут. После этого колбу охлаждают, отделяют от холодильника и экстракт переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³.

В колбу для экстрагирования вновь наливают 30см³ спиртотолуольной смеси и проводят экстрагирование еще 2 раза, сливая экстракты каждый раз в ту же мерную колбу. Продолжительность каждого экстрагирования 30 минут. Затем кусочки каучука дважды обмывают спиртотолуольной смесью порциями по 5 см³ и сливают ее в ту же мерную колбу, доводя таким образом объем раствора до метки. Полученный экстракт хорошо перемешивают.

Проведение испытания

Определение ДФФД. 2 см³ спиртотолуольного экстракта помещают в мерную колбу вместимостью 25 см³, доводят до метки окисляющим реактивом и колориметрируют на фотоэлектроколориметре в кюветах с толщиной поглощающего слоя жидкости 30 мм с синим светофильтром. В кювету сравнения наливают дистиллированную воду. Отмечают показания прибора с.

Определение неозона Д. 1 см³ спиртотолуольного экстракта, 20 см³ этилового спирта и 2 см³ раствора хлористого п-нитробензолдиазония помещают в мерную колбу вместимостью 50 см³. Колбе дают стоять 10 минут, а затем в нее наливают до метки этиловый спирт и после перемешивания полученный раствор колориметрируют на фотоэлектроколориметре в кюветах с толщиной поглощающего слоя жидкости 30 мм с зеленым светофильтром. Отмечают показания прибора с₂. В кювету сравнения наливают дистиллированную воду.

Обработка результатов

Содержание ДФФД X (% мас) рассчитывают по формуле:

$$E = a \cdot 100 \cdot 100 / mV$$

где a – количество ДФФД, соответствующее показанию прибора s и найденное по калибровочному графику 3, г; m – навеска каучука, г; V – количество экстракта, взятое для анализа, см^3

Содержание неозона D Y (% мас) рассчитывают по формуле:

$$Y = b \cdot 100 \cdot 100 / m,$$

где b – количество неозона D , соответствующее показанию прибора c_3 по калибровочному графику 1, г; c_3 рассчитывают по разности между показаниями прибора при колориметрировании пробы (c_2) и показанием прибора c_1 , соответствующем концентрации ДФФД в 1 см^3 экстракта по калибровочному графику; m – навеска каучука, г.

Погрешность определения ДФФД 0,04%мас; погрешность определения неозона D - 0,05%мас.

8.8.3 Определение содержания стабилизатора аминного типа в полимере методом УФ-спектроскопии

Метод основан на способности валентных σ - и π -электронов (а также неспаренных) при воздействии волн УФ-диапазона переходить из основного состояния в возбужденное (с более высокой энергией), что сопровождается появлением полос поглощения в спектре при длинах волн, соответствующих разности энергий возбужденного и невозбужденного уровней.

Избирательное поглощение в УФ области спектра характерно для ненасыщенных соединений. Их поглощение определяется наличием в ненасыщенных связях легко возбудимых π -электронов. Простейшими хромофорами* являются группы с изолированными кратными связями: $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$ и др. В табл. 18 представлены некоторые наиболее распространенные простые хромофоры и положение максимумов их полос поглощения.

Таблица 18 Характеристические полосы поглощения хромофоров в УФ-спектре

* Хромофорами называют группы атомов, ответственные за избирательное поглощение.

Хромофоры	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	Интенсивность полосы погло- щения	Возбуждение
C=C	175-200	Сильная	π -Электронов
C=O	180-195 270-295	Сильная Слабая	π -Электронов Свободной электронной пары кислорода
-O-H	185	Средней силы	Свободной электронной пары кислорода
-NH ₂	215	Средней силы	Свободной электронной пары азота
-N=N-	340-370	Слабая	Свободной электронной пары азота

Как и большинство насыщенных соединений, не содержащих кратных связей, полимеры прозрачны в ближней УФ и видимой областях спектра (полиолефины, полимеры и сополимеры хлор- и фторпроизводных этилена, поливиниловый спирт и др.). Спектры полимеров в УФ-области, как правило, невыразительны и не имеют практического применения для исследования структуры. Фон спектра полимера обычно не мешает изменению оптической плотности хромофоров добавок, вводимых в полимеры. Для определения интенсивности аналитической полосы поглощения используют метод базисной линии (см. рис. 18).

Образцы и реактивы:

- 1) каучук,
- 2) фенил- β -нафтиламин,
- 3) толуол.

Приборы и принадлежности: спектрофотометр, кюветы кварцевые толщиной 1 см (2шт), мерные колбы емкостью 50 (2 шт.), 100 и 250 см³, пипетки, часовое стекло, шпатель.

Порядок работы:

1. Приготовление раствора фенил- β -нафтиламина и каучука в толуоле.
2. Измерение оптической плотности раствора.
3. Расчет содержания антиоксиданта в каучуке.

Методика работы

Навеску фенил-β-нафтиламина ($\approx 0,06\text{г}$), взвешенную на аналитических весах, помещают в мерную колбу емкостью 100 см^3 и растворяют в толуоле. Оптическую плотность и раствора D измеряют при $\lambda=309\text{ нм}$ путем разбавления (в мерной колбе емкостью 50 см^3) добиваются такой концентрации раствора, при которой оптическая плотность раствора составляет $0,4-1,0$. Затем точно взвешенный образец каучука ($g \approx 0,10 \div 0,12\text{г}$), содержащий около $1,5-2\text{ мг}$ фенил-β-нафтиламина помещают в мерную колбу емкостью 250 см^3 и растворяют в 200 см^3 толуола. Колбу встряхивают до полного растворения каучука и добавляют толуол, доводя объем раствора до метки. Оптическую плотность полученного раствора измеряют при той же длине волны ($\approx 309\text{ нм}$).

Кювету сравнения при всех изменениях заполняют чистым толуолом. Если оптическая плотность D_1 находится за пределами интервала $0,4-1,0$, то раствор каучука в мерной колбе емкостью 50 см^3 разбавляют так, чтобы оптическая плотность находилась в указанном интервале.

Обработка результатов. Содержание антиоксиданта X вычисляют по формуле

$$X=250(D_1-D_2)(\varepsilon_1/g),$$

где D_2 – поправка на фоновое поглощение полимера; ε_1 – показатель поглощения фенил-β-нафтиламина.

Величину ε_1 определяют по формуле

$$\varepsilon_1=D/(lc),$$

где l – толщина кюветы ($l=1\text{см}$); c – концентрация фенил-β-нафтиламина ($\text{г}/100\text{ см}^3$), при которой измерена D .

Поправкой на фоновое поглощение полимера D_2 можно пренебречь, так как при указанной концентрации раствора каучука она очень мала.

8.9 Метод определения растворимости полимера

Реактивы:

- 1) этилцелозольв;
- 2) хлорбензол
- 3) полимер.

Посуда и оборудование: круглодонная трехгорлая колба объемом 200 или 250 см^3 ; прямой холодильник; электрическая плитка с водяной баней; воронка Бюхнера; бумажный фильтр; термощкаф.

Проведение анализа

На аналитических весах отвешивают около 2 г полимера, высушенного до постоянного веса и измельченного до тонкого порошка. Навеску помещают в колбу емкостью 200-250 см³, снабженную пришлифованным холодильником, и вливают туда 100 см³ растворителя, состоящего из смеси 1 массовой части этилцелозольва и 1 массовой части хлорбензола (смесь растворителей не должна содержать нелетучих веществ). Присоединяют холодильник и содержимое колбы нагревают на водяной бане при 60-70°C, периодически встряхивая колбу, до полного растворения навески вещества.

Раствор фильтруют на воронке Бюхнера через бумажный фильтр, предварительно высушенный и взвешенный на аналитических весах. После фильтрования остаток на фильтре неоднократно промывают той же смесью растворителей до полного удаления растворимой части, после чего фильтр с нерастворимым остатком сушат в термошкафу при 100-105 °С до постоянного веса.

Растворимость полимера x рассчитывают по формуле

$$x = 100 - \frac{a-b}{g} 100, \%$$

где a – вес фильтра с нерастворимым остатком, г; b – вес чистого полимера, г.

8.10 Определение температуры разложения полимеров

Температура разложения характеризует момент деструкции макромолекул при нагревании. Наряду с температурой размягчения этот показатель позволяет точнее выбирать режим переработки и условия эксплуатации полимеров.

Часто температура разложения является единственной характеристикой полимеров, не плавящихся и не размягчающихся при нагревании. Для определения температуры разложения нет единого метода.

8.10.1 Определение температуры разложения полимеров методом дифференциально-термогравиметрического анализа

Термогравиметрический метод анализа (ТГА) является стандартным методом анализа полимеров, основанным на измерении изменения массы исследуемого образца при нагревании.

Кривая зависимости изменения массы от температуры называется термогравиметрической кривой (ТГ). По кривой ТГ можно определить термостабильность (термостойкость) полимера. Термостабильность оценивается температурой начала разложения полимера T_n , при которой начинается потеря массы, и кривая ТГ отклоняется от исходного нулевого значения. В том случае, если не происходит обратимых процессов выделения влаги или отщепления низкомолекулярных соединений в результате процессов циклизации, температура начала потери массы образца характеризует начало разложения материала. В качестве критерия термостабильности полимеров используют также температуры T_5 , T_{10} , T_{20} , T_{50} , при которых происходит потеря 5, 10, 20, 50 % массы в одних и тех же условиях эксперимента. Температура, при которой происходит полное разложение вещества, называется конечной температурой разложения T_n .

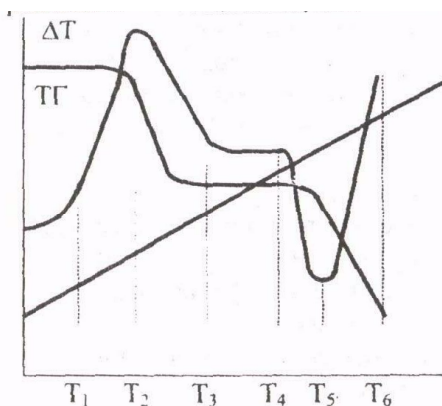


Рис. 19. Общий вид кривых ДТА и ТГА:

T_1 , T_4 - температуры начала процессов;

T_2 , T_5 - температуры максимального развития процессов;

T_3 , T_6 - температуры окончания процессов

Наиболее распространенным и универсальным прибором для проведения дифференциально-термогравиметрического анализа (ДТА) и ТГА является дериватограф системы Паулик-Эрдеи фирмы МОМ (Венгрия). Прибор работает автоматически, запись температурных кривых и убыли массы осуществляется фоторегистрирующим прибором или самописцем. Равномерность прогрева печи обеспечивается программным уравнением при скорости подъема температуры $0,5-20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$; максимальная температура печи составляет $1200-1500^{\circ}\text{C}$. Прибор приспособлен для записи кривых нагревания (рис. 19) и изменения массы в атмосфере инертного газа.

Проведение испытаний

Реактивы:

- 1) Образцы полимера;
- 2) оксид алюминия (эталон);
- 3) проявитель, закрепитель для фотобумаги.

Оборудование: весы аналитические, дериватограф системы Паулик-Эрдеи, фотобумага, ванночки для обработки фотобумаги, тигли.

Подготовка дериватографа к измерению. Навеску исследуемого вещества (0,1г) берут в один платиновый тигель, а навеску эталонного образца в другой. Окись алюминия (эталон) взвешивают с точностью до $\pm 5\%$, при этом объем навески должен примерно равняться объему испытуемого вещества. Оба тигля устанавливают в прибор на торцы вертикально стоящих фарфоровых трубок. Взвешивание в приборе производят по правилам взвешивания на аналитических весах. Световой указатель устанавливают на нулевое деление. Перед взвешиванием проверяют чувствительность весов согласно прилагаемой к прибору инструкции. Тигли накрывают кварцевым стаканом и опускают печь так, чтобы стакан находился на середине печи. Поворотом диска программного управления задают начальное напряжение 60В и скорость повышения напряжения устанавливают на деление 200 мин. Это обеспечит скорость нагрева $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Устанавливают чувствительность гальванометра ДТГ - 1/10, а ДТА - 1/5. Предел измерения гальванометра Т ставят на конечную температуру 600°C . В барабан заправляют (при красном свете) светочувствительную фотобумагу эмульсионным слоем наружу, закрывают барабан кожухом, устанавливают в дериватограф и затворяют вырез прибора крышкой. Выставляют нулевое положение световых указателей: гальванометра Т – на температуру окружающей среды, гальванометра ДТА – на середину температурной шкалы, ДТГ - отступя на 30-40мм от правого конуса темной шкалы.

Калибровка прибора. Калибровку по массе во всех случаях проводят одинаково (см. инструкцию). Калибровку по температуре выполняют, используя штриховальный шаблон, имеющий пять делений: 150, 300, 600, 900 и 1200°C . Устанавливая деление, соответствующее предельно заданному измерению гальванометра Т, напротив щели регистрирующего барабана, производят калибровку при необходимой скорости. В нашем примере против щели барабана устанавливают деление шаблона 600°C . Включают двигатель, приводящий ба-

рабан во вращение, при этом зажигаются лампы штриховки и отсчета времени. По окончании калибровки выключают двигатель и возвращают шаблон в исходное положение. После этого выставляют ту скорость вращения регистрирующего барабана, при которой будет совершаться опыт (для данного опыта указатель ставят на деление 100 мин). Необходимо строго соблюдать последовательность всех операций, при ее нарушении начинает действовать зуммер, сигнализирующий об ошибочном включении прибора.

Проведение эксперимента

После того как дериватограф будет подготовлен к испытанию, дезарретируют весы, подключают гальванометр ДТГ, ручку барабана ставят в нулевое положение, зажигают двигатели регулятора напряжения и регистрирующего устройства. Включают печь и осветительные лампы ТГ, ДТГ, Т и ДТА.

Эксперимент следует закончить либо по завершении всех замеров, либо после полного оборота регистрирующего барабана. В последнем случае двигатель автоматически останавливается и подается звуковой сигнал об окончании измерения. После этого выключают двигатель регистрирующего барабана и регулятора напряжения, обогрев, осветительные лампы и гальванометр ДТГ и арретируют весы. Далее поднимают печь и регистрирующий барабан вынимают из прибора.

Запись условий эксперимента. В лабораторный журнал надлежит заносить все данные, связанные с испытуемым веществом и результаты исследований. Ниже приведен примерный протокол опыта:

<i>Испытуемое вещество:</i> полимер	0,1 г
<i>Чувствительность:</i> Т	600°C
ТГ	0,1 г

Обработка экспериментальных кривых. Кривые записываются дериватографом как функция определяемой величины от времени. Полученные результаты обрабатывают и переводят в кривую зависимости от температуры. Это осуществляется при помощи кривой Т, показывающей изменение температуры исследуемого образца во времени. На основании полученной температурной шкалы определяют температуры переходов на кривых ДТА, ДТГ и ТГ, проектируя характерные точки перегибов на температурную шкалу (ось абсцисс). Кроме того, экстраполируя минимумы кривых ДТГ на кривую ТГ, можно определить изменение массы, вызванное какими-либо переходами.

Потерю массы образца (в %) устанавливают по кривой ТГ, пользуясь штриховальной сеткой.

Полученные экспериментальные данные оформляют в табл. 19.

Делают вывод о термостабильности полимера.

Таблица 19. Результаты эксперимента

Полимер	
Температуры переходов	
Стеклования	
Плавления	
Деструкции	
Потери массы: 5% 10% 15%	

8.10.2 Определение температуры разложения галогенсодержащих полимеров индикаторным методом (методом дегидрогалогенирования)

Для полимеров, выделяющих кислые продукты распада, наиболее часто используют индикаторный метод определения температуры разложения полимера. Метод основан на отщеплении галогенводорода (в частности, хлористого водорода) в процессе нагревания полимера. Для практического проведения дегидрогалогенирования используют прибор, показанный на рис. 20, который позволяет одновременно проводить испытание нескольких образцов. Пробирки для отдельных проб должны иметь одинаковый внутренний диаметр. Это необходимо для того, чтобы исключить влияние толщины слоя на диффузию газообразных продуктов разложения из расплава полимера. Навеска полимера в каждом опыте должна быть постоянной. По температуре начала выделения HCl можно охарактеризовать термическую стабильность полимера.

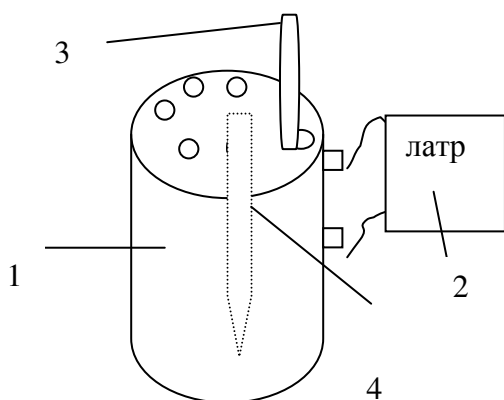


Рис. 20. Прибор для проведения термического дегидрохлорирования полимера:

1- блочная печь;
2- ЛАТР;
3 – термометр;
4- пробирки с навеской полимера

Реактивы:

- 1) образец полимера;
- 2) индикаторная бумага.

Посуда и оборудование: весы аналитические, блочная печь для термоокисления, пробирки (диаметром 14 мм, высотой 15-20 см) – 6 шт., корковые пробки, термометр технический – шкала не менее чем 200⁰С.

Порядок выполнения работы:

1. Взвесить образец полимера.
2. Провести термическое дегидрогалогенирование полимера.
3. Определить температуру начала выделения галогенводорода индикаторным методом.

Проведение работы

Взвешивают на кальке и помещают в пробирки по 1г полимера (по 3 параллельных опыта). Пробирки неплотно закрывают корковыми пробками, к нижним концам которых прикреплена полоска влажной индикаторной бумаги длиной 4 см. Пробирки помещают в блочную печь, начинают нагревание со скоростью 5-20⁰С/мин. Замечают время появления розовой окраски – индукционный период до начала дегидрогалогенирования. Время служит характеристикой стабильности полимера.

8.10.3 Определение температуры разложения полимеров манометрическим методом

Образец для определения температуры разложения должен быть тщательно высушен от влаги и растворителей.

В пробирку прибора (рис. 21) помещают 1г исследуемого полимера. Пробирка (1) через трехходовой кран (2) соединяется с ртутным манометром (3), свободный конец которого сообщается с атмосферой. Пробирка обогревается в бане (4) теплоносителем. На расстоянии 10 мм от пробирки помещают термометр (5).

Испытание начинается с момента включения обогрева бани и состоит в определении ее температуры и давления в ртутном манометре через определенные промежутки времени. По результатам испытания составляют график изменения температуры (рис. 22, кривая 1) и давления (рис. 22, кривая 2) в ртутном манометре через определенные промежутки времени. В момент разложения полимера давление резко возрастает, что сопровождается скачкообразным изменением хода кривой (в точке А). Этому моменту соответствует определенная температура разложения полимера t , которая определяется графически на кривой изменения температуры. На точность определения температуры разложения влияет равномерность подъема температуры.

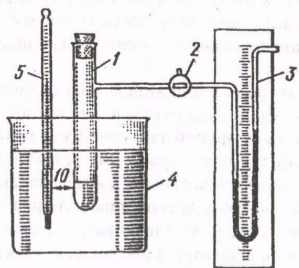


Рис. 21. Схема прибора для определения температуры разложения полимеров:

- 1 – пробирка;
- 2 – трехходовой кран;
- 3 – ртутный манометр;
- 4 – баня; 5 – термометр.

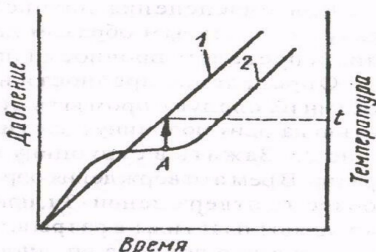


Рис. 22. График зависимости температуры (1) и давления (2) от времени.

8.11 Определение степени отверждения полиэфирной смолы

Метод заключается в количественном определении золь-фракции, несвязанной в трехмерную полимерную сетку (гель-фракция).

4 навески отвержденного полиэфира в количестве 1г, взвешенные с точностью до 0,0001г, помещают в пакеты из фильтровальной бумаги, промаркированные простым карандашом, снова взвешивают на аналитических весах и помещают в экстрактор – аппарат Со-кслета. В качестве экстрагента используют ацетон. Экстракцию ведут в течение 6 часов, после чего экстрактор охлаждают, пакеты с навесками извлекают из экстрактора, высушивают при 30-40⁰С в сушильном шкафу и взвешивают на аналитических весах. Пакеты с навесками снова помещают в экстракционный аппарат, и операцию повторяют описанным выше способом.

Извлечение растворимой части считается полным, если при периодическом взвешивании пакета получают одинаковый результат.

Содержание золь-фракции (ЗФ) в процентах вычисляют по формуле:

$$ЗФ = (G_0 - G_n / a) \times 100,$$

где G_0 – масса пакета с навеской до экстракции; G_n – масса пакета с навеской после экстракции; a – навеска образца отвержденного полиэфира.

Содержание гель-фракции, соответствующее степени отверждения, определяют как разницу между 100% и ЗФ.

8.12 Проведение испытания клеев на прочность клеевого шва

Для определения прочности клеевого шва при склеивании металла пользуются главным образом двумя характеристиками: пределом прочности на сдвиг и пределом прочности при отрыве.

Определение прочности на сдвиг. Перед склеиванием металлических пластин их следует промыть спиртом, высушить, а затем нанести слой клея кистью на одну половину пластины, накрыть ее другой пластиной, так, как показано на рис. 23. Зажать в струбцину при температуре отверждения испытуемого образца. Время отверждения определяется скоростью отверждения полимера (при «горячем» отверждении - 3ч, при «холодном» – 24ч). За свободные от клея концы закрепляют пластины в разрывной машине и определяют прочность клеевого шва по измерению предела прочности при сдвиге.

ге, который выражается в $\text{кг}/\text{см}^2$.

Подготовка образцов. Для испытания на разрывных машинах применяются образцы в форме прямоугольных полос толщиной $2 \pm 0,2$ мм или $1 \pm 0,2$ мм.

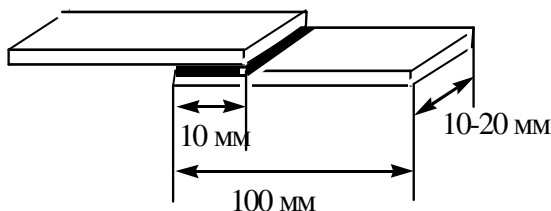


Рис.23. Металлические пластины с нанесенным клеем.

Форма образцов должна соответствовать приведенному чертежу. Такая форма обеспечивает надежное закрепление в зажимах разрывной машины. Для испытаний используют не менее 5 параллельных образ-

цов.

На пластины карандашом наносят метки в виде штрихов шириной не более 0,5 мм. Они должны быть параллельны торцу пластины.

Проведение испытаний

Испытания проводят при температуре 20 ± 2 °С. Перед испытанием находят площадь клеевого соединения. Размеры менее 10 мм измеряют с точностью до 0,01 мм, размеры более 10 мм измеряют с точностью до 0,1 мм. Испытуемый образец закрепляют в разрывной машине и подвергают действию возрастающей нагрузки при скорости движения зажима машины при холостом ходе от 10 до 20 мм/мин до разрушения клеевого соединения. По шкале на машине отмечают величину нагрузки в килограммах, при которой произошло разрушение клеевого соединения.

Расчет предела прочности при сдвиге $\sigma_{сд.}$ производят по формуле:
$$\sigma_{сд.} = P/S$$

где $\sigma_{сд.}$ – предел прочности при сдвиге, $\text{кг}/\text{см}^2$; P – нагрузка, при которой произошло разрушение клеевого соединения, кг; S – площадь поперечного сечения образца, в см^2 , которую определяют по формуле $S = b \times a$, где b – ширина клеевого соединения, см; a – длина клеевого соединения, см.

За результат испытаний принимают среднее арифметическое значение показателя для испытанных образцов. Учитываются результаты испытаний тех образцов, предел прочности при сдвиге которых

отклоняется от среднего значения не более чем на 10%. Число образцов, оставшихся после разбраковки должно быть не менее трех. Исходные данные, результаты замеров и расчетов заносят в протокол:

№ п/п	Показатели	Номера образцов				
		1	2	3	4	5
1	Тип машины					
2	Ширина рабочего участка, см					
3	Длина рабочего участка, см					
4	Площадь клеевого соединения, см ²					
5	Нагрузка при сдвиге, Н					

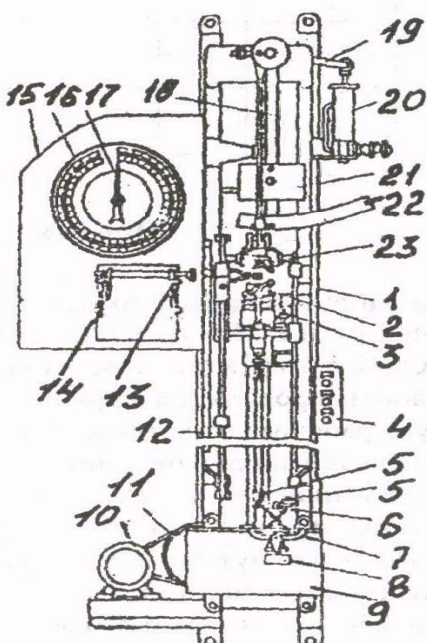


Рис. 24. Разрывная машина РММ-250:

- 1-станина; 2, 23-зажимы;
- 3-выключатели; 4-пускатель;
- 5-цепь, 6, 7-педали;
- 8-указатель скорости;
- 9-редуктор;
- 10-электро-двигатель;
- 11-клиноременная передача;
- 12-линейка;
- 13-механизм подачи бумаги;
- 14-каретка; 15-щит;
- 16-циферблат; 17-стрелка;
- 18-маятник; 19-рычаг;
- 20-масляный демпфер;
- 21-сменный груз;
- 22-дуговая шкала

Разрывная машина (рис. 24) состоит из зажимов – приспособлений для крепления образцов (2, 23), закрепленных на станине (1); механизма (2), производящего деформацию образца (привод и передаточно-преобразовательные узлы); силоизмерительной части (3); узла измерения деформации (4). Образец закрепляется в зажимах разрывной

машины строго по меткам. Нижний зажим получает возвратно-поступательное движение и движется вниз с заданной скоростью. Возникающее в образце усилие уравнивается и измеряется сило-измерительным механизмом, связанным с верхним зажимом. Угол отклонения маятника (18) показывает величину нагрузки. Сменные дисковые грузы маятника 21 позволяют изменить предельные значения шкалы нагрузок. Шкала замера образцов состоит из двух индексов-указателей и линейки 12: верхний индекс составляет единое целое с линейкой, а нижний свободно передвигается по линейке.

Положение маятника в момент разрыва фиксируется системой собачек, упирающихся в зубцы храмовой дуги. В момент разрушения клеевого соединения фиксируют нагрузку. От каждой пробы должно испытываться не менее 5 образцов.

9 ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ЛАБОРАТОРИИ

К работе в лаборатории допускаются лица не моложе 18 лет. Перед началом проведения лабораторных работ проводится общий инструктаж, о чем студент должен расписаться в «листе инструктажа». Работы проводятся в присутствии руководителя. В лаборатории запрещается доступ в рабочие комнаты посторонних лиц и лиц не участвующих в данной работе. Запрещается загромождение комнат, рабочих мест посторонними предметами, прием пищи на рабочем месте.

Все работающие в лаборатории обязаны носить спецодежду из хлопчатобумажной ткани. Халат должен быть застегнут на все пуговицы. Длинные волосы должны быть убраны под платок или шапочку.

Некоторые из используемых при проведении лабораторных работ мономеров, растворителей и других реагентов являются агрессивными, токсичными и огнеопасными соединениями. Поэтому при проведении лабораторных работ необходимо строгое соблюдение основных положений техники безопасности и знание правил безопасности при работе с индивидуальными соединениями.

Перед началом проведения работы необходимо, прежде всего, ознакомиться с методикой ее осуществления и свойствами используемых соединений и мерами предосторожности при работе с ними.

Обязательно строгое соблюдение экспериментальных условий проведения химических реакций и анализов.

Категорически запрещается во время работы оставлять без присмотра работающее оборудование. В случае неполадки сообщить об этом зав. лабораторией и преподавателю.

После работы оборудование и приспособления должны быть выключены и рабочее место убрано. Стеклянная химическая посуда должна быть чисто вымыта и сдана учебному мастеру.

Лица, нарушившие меры техники безопасности и пожарной безопасности привлекаются к дисциплинарной ответственности, отстраняются от работы.

Ниже приведены меры предосторожности при работе с используемыми в лабораторном практикуме наиболее токсичными и пожаро-, взрывоопасными соединениями.

9.1 Меры предосторожности при работе с химической посудой и приборами из стекла

1. При сборе стеклянных приборов и соединении отдельных частей их с помощью резиновых трубок, а также при надевании последних на стеклянные трубки и при других работах со стеклом необходимо защитить руки полотенцем. Для облегчения сборки концы стеклянных трубок должны оплавляться и смачиваться водой или смазываться вазелином, глицерином.

2. При смешивании или разбавлении веществ, которое сопровождается выделением тепла, следует пользоваться термостойкой стеклянной или фарфоровой посудой.

3. Набирать щелочи и кислоты, а также другие вредные ядовитые жидкости в пипетки или другие приборы можно только при помощи насоса, резиновой груши и других специальных приспособлений.

4. Нагретый сосуд нельзя закрывать притертой пробкой до тех пор, пока он не охладиться.

5. Нагревая жидкость в пробирке, необходимо держать последнюю так, чтобы отверстие было направлено в сторону от себя и соседей по работе.

6. Работы, при выполнении которых возможны: бурное течение процесса, образование давления, перегрев стеклянного прибора или его поломка с разбрызгиванием горячих или едких продуктов, а также работы под вакуумом должны выполняться в вытяжных шкафах на поддонах за защитным экраном. Работа проводится в защитных очках, перчатках, поверх халата одевается прорезиненный или полихлорви-

ниловый фартук с нагрудником, нарукавники, а также головной убор из хлопчатобумажной ткани. Применять спецодежду из синтетических тканей запрещается.

9.2 Меры предосторожности при работе с кислотами, щелочами и другими едкими жидкостями

1. Агрессивные вещества (концентрированные кислоты, щелочи, водный аммиак, бром и т.д.), попадая на открытые участки тела, вступают в химическое взаимодействие с веществами, входящими в состав кожного покрова, в результате чего получается ожог, напоминающий термический. Особая опасность кислот и щелочей заключается в возможности поражения глаз, поэтому работать с агрессивными веществами без предохранительных очков или щитков запрещается.

2. При приготовлении растворов серной кислоты ее необходимо приливать в воду тонкой струйкой, при непрерывном перемешивании. Приготовление растворов серной кислоты различных концентраций производить в толстостенных фарфоровых стаканах из термостойкого стекла на эмалированных поддонах.

3. Растворять щелочи следует в толстостенных фарфоровых сосудах путем медленного прибавления к воде небольших кусочков веществ, непрерывно перемешивая, или в колбах из термостойкого стекла. Брать кусочки щелочи нужно специальными шпателями, или фарфоровыми ложками.

4. При нейтрализации кислоты щелочью или, наоборот, щелочи кислотой возможно закипание и выбрасывание жидкости. Поэтому проведение операций, связанных с нейтрализацией, следует проводить небольшими дозами.

5. Загрязненные или отработанные кислоты и щелочи нельзя сливать в канализацию, так как они вызывают коррозию труб.

6. При ожогах кислотой или щелочью необходимо быстро, в течение 10-15 мин, промыть обожженное место сильной струей воды, а затем обработать нейтрализующими средствами:

а) при ожогах кислотами – 3-5% раствором питьевой соды;

б) при ожогах щелочами – 2-2,5% раствором борной, лимонной или уксусной кислоты.

7. При химических ожогах глаз кислотой или щелочью необходимо до обращения в медпункт или вызова скорой медицинской помощи немедленно промыть глаза большим количеством воды.

9.3 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, ингаляцию 75 – 80 % кислорода. По показаниям пострадавший может принять внутрь 20 мл 40% CaCl₂ 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.

9.4 Меры безопасности при работе с диаминами, дикарбоновыми кислотами, их производными и полиамидами

Пары гексаметилендиамина вызывают у людей, длительно с ними работающих, нарушение сосудисто-вегетативной реакции и изменение состава крови.

Адипиновая и себациновая кислоты не токсичны. Работа с ароматическими кислотами требует обычных мер предосторожности. Хлорангидриды кислот, соединяясь с влагой воздуха, разлагаются с выделением HCl, которая действует раздражающе на верхние дыхательные пути.

Полиамиды не токсичны. Их пыль незначительно действует на легкие. Все работы по получению полиамидов следует проводить в вытяжном шкафу и соблюдать правила личной гигиены.

9.5 Меры безопасности при работе с эпоксидными мономерами, олигомерами, полимерами и продуктами их переработки

Эпихлоргидрин, дифенилолпропан, отвердители, используемые при получении композиций, а также низкомолекулярные продукты реакции эпихлоргидрина с дифенилолпропаном вызывают различные формы дерматита. Значительно менее токсичны отвержденные полимеры этого характера.

Летучие продукты термоокислительной деструкции способны вызывать острые, подострые и хронические отравления.

Работа по синтезу и переработке полиэпоксидов должна производиться в вытяжном шкафу. Руки следует чаще мыть теплой водой с мылом.

9.6 Правила работы с пероксидом бензоила

Сухой 98%-ный пероксид бензоила взрывается при трении и ударах. Горюч, бурно разлагается при температуре плавления. При работе с пероксидом бензоила необходимо строго соблюдать меры предосторожности: взвешивание, очистку, сушку необходимо проводить в отдалении от нагревательных приборов, избегая трения и ударов. Хранить следует в темноте и вдали от нагревательных приборов. При попадании на кожу следует смыть спиртом.

ПРОГРАММА КОЛЛОКВИУМОВ

1. Место, цели и задачи курса «ОХТ полимеров».
2. Связь курса «ОХТ полимеров» с общехимическими и общетехническими дисциплинами.
3. Особенности промышленной химической кинетики (макрокинетики).
4. Структура производства синтетических полимерных материалов.
5. Классификации полимеров: химические и технологические.
6. Состояние и перспективы развития технологии полимеров.
7. Основные задачи в области разработки технологии полимеров.
8. Этапы создания научно-обоснованной технологии полимеров.
9. Понятие о пути реакции полимеризации. Химический путь реакции.
10. Понятие о пути реакции полимеризации. Физический путь реакции.
11. Отличительные особенности реакции полимеризации.
12. Влияние изменения вязкости в процессе полимеризации и экзотермической природы процесса на химическую структуру, молекулярно-массовые характеристики и физико-механические свойства получаемых полимеров.
13. Влияние массопереноса на кинетику полимеризации. «Эффект клетки» и «гель-эффект».
14. Роль и задачи химика-синтетика, химика-технолога, химика-технолога, разработчика новых полимерных технологий и материалов.
15. Способы проведения полимеризации. Краткая характеристика.
16. Технологические и физические факторы, влияющие на свойства полимера: молекулярную массу, ММР, молекулярную структуру и химическую однородность.
17. Факторы, определяющие процессы глубокой полимеризации как сложный класс полидисперсных физико-химических систем.
18. Понятие о системном анализе технологических процессов синтеза полимеров. Стратегия системного анализа процессов полимеризации.
19. Иерархическая структура физико-химических явлений в процессе полимеризации.
20. Основные стадии процесса получения полимеров, их специфика и характеристика.
21. Классификация процессов выделения и обработки полимеров.

22. Прикладные задачи конвективного теплообмена в полимеризационных процессах.
23. Классификация и применение аппаратов для полимеризационных процессов.
24. Типы процессов синтеза полимеров, их классификация.
25. Принцип равной реакционной способности в химии и технологии полимеров.
26. Молекулярная масса полимеров. Способы усреднения молекулярных масс. Степень полимеризации, способы ее усреднения.
27. Полидисперсность полимеров. Молекулярно-массовое распределение. Степень полидисперсности, коэффициент полидисперсности.
28. Влияние способа полимеризации на степень полидисперсности полимеров.
29. Состав сополимеров и распределение по составу.
30. Взаимосвязь молекулярно-массовых параметров полимеров и их эксплуатационных и деформационно-механических характеристик.
31. Содержание и цели фундаментальных исследований в процессе проектирования и создания химико-технологического процесса получения полимеров.
32. Содержание и цели технологических лабораторных (прикладных) разработок в процессе проектирования и создания химико-технологического процесса получения полимеров.
33. Термодинамика полимеризационных процессов. Основные положения.
34. Тепловые эффекты реакции и энергии связи в процессах полимеризации.
35. Способность мономеров к полимеризации.
36. Предельная температура полимеризации.
37. Влияние строения мономера на тепловой эффект полимеризации.
38. Изменения энтропии в процессе синтеза полимеров.
39. Характеристика процессов полимеризации при $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$.
40. Характеристика процессов полимеризации при $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$.
41. Характеристика процессов полимеризации при $\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$; $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$.
42. Термодинамика процесса полимеризации виниловых и диеновых мономеров.
43. Термодинамика процесса полимеризации серы и селена.
44. Верхняя и нижняя предельные температуры полимеризации.
45. Влияние давления на предельную температуру полимеризации.

46. Равновесные температура и концентрация полимеризации.
47. Изменение реологических свойств полимеризующейся жидкости в процессах синтеза полимеров.
48. Гистерезисные явления при течении полимеризующейся жидкости в реакторе идеального вытеснения.
49. Распределение скорости движения полимеризующейся жидкости при проведении полимеризации в трубчатом реакторе.
50. Распределение степени превращения мономера при проведении полимеризации в трубчатом реакторе.
51. Тепловые эффекты в трубчатом реакторе. Основные положения.
52. Распределение температур в трубчатом реакторе. Тепловой «взрыв».
53. Реокинетические закономерности структурирования (отверждения) олигомеров и полимеров. Основные принципы.
54. Влияние температуры стеклования и отверждения (эксплуатации) олигомеров на физическое состояние конечного материала.
55. Состав олигомерных отверждаемых композиций.
56. Отвердители и отверждающие системы для олигомерных композиций.
57. Механизмы структурирования олигомеров и полимеров различных классов.
58. Ненасыщенные полиэфирсы и смолы на их основе. Технология получения и отверждения.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вольфсон С.А., Ениколопан Н.С. Расчеты высокоэффективных полимеризационных процессов. – М.: Химия, 1980.– 312 с.
2. Байзенбергер Д.А., Себастиан Д.Х. Инженерные проблемы синтеза полимеров / Пер. с англ. – М.: Химия, 1988.– 688 с.
3. Подвальный С.Л. Моделирование промышленных процессов полимеризации. – М.: Химия, 1989.– 254 с.
4. Берлин А.А., Вольфсон С.А. Кинетика полимеризационных процессов. – М.: Химия, 1978.– 320 с.
5. Савада Х. Термодинамика полимеризации. – М.: Химия, 1979.– 312 с.
6. Кафаров В.В., Дорохов И.Н., Дранишников Л.В. Системный анализ процессов химической технологии. Процессы полимеризации. М.: Наука, 1991.– 350 с.
7. Технология пластических масс / Под ред. В.В. Коршака. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1985.– 560 с.
8. Вольфсон С.А. Основы создания технологического процесса получения полимеров. – М.: Химия, 1987.– 264 с.
9. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. – М.: Химия, 1985.– 240 с.
10. Кирпичников П.А., Аверко-Антонович Л.А., Аверко-Антонович Ю.О. Химия и технология синтетического каучука. – 3-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1987.– 424 с.: ил.
11. Григорьев А.П., Федотова О.Я. Лабораторный практикум по технологии пластических масс / Под ред. В.В. Коршака. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. школа, 1986.– 495 с.
12. Практикум по высокомолекулярным соединениям / Под ред. В.А. Кабанова. – М.: Химия, 1985.– 224 с.
13. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. – Л.: Химия, 1972.– 416 с.
14. Лазарев С.Я., Рейсфельд В.О., Еркова Л.Н. Лабораторный практикум по синтетическим каучукам. – Л.:Химия, 1986.–224с.
15. Куренков, В.Ф. Практикум по химии и физике полимеров / В.Ф. Куренков, Л.А. Бударина, А.Е. Заикин. – М.: КолосС, 2008. – 395 с.

16. Браун Д., Шердон Г., Керн В. Практическое руководство по синтезу и исследованию свойств полимеров / Пер. с нем. под ред. В.П. Зубова. – М.: Химия, 1978.– 256 с.
17. Руководство к практическим работам по химии полимеров / Под ред. В.С. Иванова. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1982.– 176 с.
18. Стандарт предприятия. Комплексная система управления качеством деятельности вуза. Лабораторные работы. Структура и правила оформления. СТП 200 9635-23-88.-Казань: КХТИ, 1988.-14с.

Содержание

Введение.....	3
1 Из истории технологии полимеров.....	8
2 Синтез полимеров.....	10
2.1 Основные особенности технологии полимеров.....	10
2.2 Химические методы синтеза и технологические способы получения полимеров.....	18
Проведение лабораторных работ.....	26
Лабораторная работа 1. Получение формальдегида в газовой фазе.....	27
Лабораторная работа 2. Получение поливинилового спирта щелочным методом.....	29
Лабораторная работа 3. Получение поливинилформаль в растворе.....	30
Лабораторная работа 4. Получение тройного сополимера типа МСН суспензионным методом.....	32
Лабораторная работа 5. Получение полиамида 66 (П-66, анид, найлон) из соли гексаметиленадипината в расплаве.....	35
Лабораторная работа 6. Каталитическая деструкция линейного полиэфира в растворе.....	37
Лабораторная работа 7. Синтез цис-1,4-олигоизопрена озонолитической деструкцией каучука СКИ-3.....	39
Лабораторная работа 8. Получение эпоксида ЭД-20 и изготовление клея на его основе.....	43
3 Выделение и очистка полимеров.....	47
3.1 Выделение полимеров.....	47
Лабораторная работа 9. Выделение каучука из раствора методом водной дегазации полимеризата.....	50
Лабораторная работа 10. Концентрирование латекса методом сливко-отделения.....	53
3.2 Очистка полимеров от примесей и низкомолекулярных соединений.....	55
Лабораторная работа 11. Очистка полимера методом переосаждения.....	56
4 Стабилизация полимеров.....	57
4.1 Окисление полимеров.....	58
4.2 Ингибирование окисления карбоцепных полимеров.....	61

Лабораторная работа 12. Введение стабилизатора в полимер в ходе выделения полимера из раствора.....	63
Лабораторная работа 13. Введение стабилизатора в полимер способом диспергирования.....	65
5 Характеристика некоторых синтетических эластомеров, олигомеров и пластиков.....	66
5.1 Синтетические эластомеры.....	66
5.2 Олигомеры и пластики.....	73
6 Характеристика веществ используемых в лабораторных работах.....	75
7 Методы определения молекулярных масс полимеров.....	79
7.1 Химический метод.....	79
7.1.1 Определение молекулярной массы полиэфиров.....	80
7.1.2 Определение молекулярной массы полиамидов.....	80
7.1.3 Определение молекулярной массы эпоксидных смол.....	80
7.2 Физические методы.....	81
7.2.1 Криоскопический метод.....	81
7.2.2 Вискозиметрический метод.....	86
8 Стандартные методы испытаний.....	92
8.1 Метод определения кислотного числа.....	92
8.1.1 Определение частичного кислотного числа полиэфира.....	93
8.1.2 Определение полного кислотного числа полиэфиров.....	93
8.2 Метод определения содержания гидроксильных групп.....	94
8.2.1 Определение гидроксильного числа сложных полиэфиров.....	95
8.2.2 Определение гидроксильного числа простых полиэфиров.....	96
8.3 Метод определения содержания ацетатных групп.....	97
8.4 Метод определения содержания функциональных групп поливинилформаль.....	98
8.5 Метод определения аминного числа.....	99
8.6 Метод определения эпоксидных групп.....	100
8.7 Метод определения степени ненасыщенности.....	102

8.7.1 Определение степени ненасыщенности бромным методом.....	102
8.7.2 Определение степени ненасыщенности методом озонирования.....	103
8.8 Методы определения содержания стабилизатора в полимерах и олигомерах.....	104
8.8.1 Определение содержания стабилизатора фенольного типа в жидком полимере по ИК-спектрам поглощения.....	104
8.8.2 Определение содержания стабилизатора аминного типа в каучуке методом колориметрии.....	106
8.8.3 Определение содержания стабилизатора аминного типа в полимере методом УФ-спектроскопии.....	108
8.9 Метод определения растворимости полимера.....	110
8.10 Определение температуры разложения полимеров.....	111
8.10.1 Определение температуры разложения полимеров методом дифференциально-термогравиметрического анализа.....	111
8.10.2 Определение температуры разложения галогенсодержащих полимеров индикаторным методом (методом дегидрогалогенирования).....	115
8.10.3 Определение температуры разложения полимеров манометрическим методом.....	117
8.11 Определение степени отверждения полиэфирной смолы.....	118
8.12 Проведение испытания клеев на прочность клеевого шва.....	118
9 Общие требования безопасности при работе в химической лаборатории.....	121
9.1 Меры предосторожности при работе с химической посудой и приборами из стекла.....	122
9.2 Меры предосторожности при работе с кислотами, щелочами и другими едкими жидкостями.....	123
9.3 Меры безопасности при работе на установке для получения озона.....	124
9.4 Меры безопасности при работе с диаминами, дикарбоновыми кислотами, их производными и полиамидами.....	124
9.5 Меры безопасности при работе с эпоксидными мономера-	

ми, олигомерами, полимерами и продуктами их переработки.....	125
9.6 Правила работы с пероксидом бензоила.....	125
ПРОГРАММА КОЛЛОКВИУМОВ.....	126
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	129

Григорьев Евгений Иванович
Черезова Елена Николаевна
Егорова Светлана Робертовна

ОБЩАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРОВ
Часть 1

Редактор Л.Г. Шевчук
Корректор Ю.Е. Стрыхарь

Подписано в печать	2011 г	Формат 60×84 1/16
Бумага писчая.	Печать RISO	усл. печ. л. 6,87 уч.-изд. л.
Тираж 100 экз.	Заказ	

Издательство Казанского национального исследовательского
университета

Офсетная лаборатория Казанского национального исследовательского
университета
420015, Казань, К. Маркса, 68