

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

Р.А. Ахмедьянова, Е.И. Григорьев, А.П. Рахматуллина

ПРАКТИКУМ ПО ОБЩЕЙ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ  
ПОЛИМЕРОВ.  
Ч. 2

Учебное пособие

2011

УДК 541.64:66 (076.5)

**Ахмедьянова, Р.А.**

Практикум по общей химической технологии полимеров. Часть 2: учебное пособие / Р.А. Ахмедьянова, Е.И. Григорьев, А.П. Рахматуллина. – Казань: Изд-во Казан. национального исслед. технол. ун-та, 2011. - 93 с.

ISBN 978-5-7882-1232-6

Даны рекомендации по выполнению основных лабораторных работ по дисциплинам "Общая химическая технология полимеров. Часть 2", «Основы технологии полимеров», приведены методики синтезов и анализов высокомолекулярных соединений, получаемых методами полимеризации, поликонденсации и полимераналогичных превращений.

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

Подготовлено на кафедре технологии синтетического каучука.

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

Рецензенты: профессор кафедры ТСМИиК КГАСУ,  
д.т.н. *Л.А. Абдрахманова*  
нач.отдела НИИ Нефтепромхим,  
к.х.н. *Г.М. Рахматуллина*

ISBN 978-5-7882-1232-6

© Р.А. Ахмедьянова, Е.И. Григорьев,  
А.П. Рахматуллина, 2011.

© Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
2011

## УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

- ВМС – высокомолекулярные соединения  
ГПК – гетерополикислота  
ДАК – динитрил азобисизомаасляной кислоты  
ЗФ – золь-фракция  
КЧ – кислотное число  
ЛАТР – лабораторный автотрансформатор  
МОКА – 4,4'-метилден-бис-(о-хлоранилин)  
ММА – метилметакрилат  
ММ – молекулярная масса  
ММР – молекулярно-массовое распределение  
НК – натуральный каучук  
НПС – нефтеполимерная смола  
НПЭС – ненасыщенные полиэфирные смолы  
ОП – оксид пропилену  
ПДК – предельно-допустимая концентрация  
ПММА – полиметилметакрилат  
ПОТМГ – полиокситетраметилденгликоль  
ТГФ – тетрагидрофуран  
ТГФ·BF<sub>3</sub> – тетрагидрофуранат трехфтористого бору  
ТДИ – толуилдендиизоцианат  
ЧО – число омыления  
ЭГ – этиленгликоль  
SiW<sub>12</sub> – кремневольфрамовая гетерополикислота H<sub>8</sub>[Si(W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>6</sub>]

## ВВЕДЕНИЕ

Наибольшее удовлетворение химику-полимерщику приносит работа за лабораторным столом при выполнении синтезов, приводящих к получению высокомолекулярных соединений. Каждая реакция и каждый новый полимер требуют от химика-экспериментатора изобретательности и использования всех полученных ранее знаний – в этом и заключается привлекательность науки под названием «Химия и химическая технология полимеров».

В настоящее время широко используются современные инструментальные физические и физико-химические методы анализа полимеров, однако основной работой для химика-полимерщика остаются синтез и выделение полимеров. В предлагаемом учебном пособии дается основа для обучения экспериментальным методам технологии полимеров. В работу включены в основном «классические и вечные» способы и методы из арсенала технологии полимеров: полимеризация в блоке, в растворе, в суспензии, в эмульсии; радикальная полимеризация, ионная полимеризация, поликонденсация.

Предлагаемые лабораторные работы построены таким образом, что позволяют проследить весь путь полимера - от мономера до товарного продукта, от составления рецептуры полимеризационной смеси до выделения полимера из реакционной массы и получения готового изделия. Приведена краткая история создания технологии полимера и описаны области его использования.

Основной целью данного учебного пособия является закрепление у студентов теоретических знаний по дисциплине «Общая химическая технология полимеров. Часть 2 (Основы технологии полимеров)», помощь в овладении основными экспериментальными методами, используемыми в технологии полимеров, и правильном (в технологическом плане) проведении

практических работ, девизом которых является заповедь «думайте прежде, чем делать», а также формирование общекультурных и профессиональных компетенций:

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

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

- способности и готовности к кооперации с коллегами, работе в коллективе;

- умения изучать научно-техническую информацию;

- осознания социальной значимости своей будущей профессии;

- способности проведения технических и технологических расчетов;

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

- готовности к разработке норм выработки, технологических нормативов на расход материалов, заготовок, топлива и электроэнергии, выбора оборудования и технологической оснастки;

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

- способности обосновывать принятие конкретного технического решения при разработке технологических процессов, выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения;

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

- умения анализировать технологический процесс как объект управления.

## 1 ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Полимеризация является одним из основных методов синтеза полимеров. Почти все применяемые в технике карбоцепные полимеры получают путем полимеризации соответствующих мономеров.

**Полимеризация** – процесс образования высокомолекулярных соединений, протекающий по механизму присоединения и обычно не сопровождающийся выделением побочных продуктов. Поэтому элементный состав мономеров и получаемого полимера одинаков.

В полимеризацию вступают исходные соединения (мономеры), содержащие кратные связи  $C\equiv C$ ,  $C=C$ ,  $C=O$ ,  $C\equiv N$  и др., либо циклы (оксиды олефинов, лактоны, лактамы и др.).

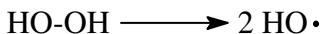
При реакциях полимеризации большое значение имеет чистота исходных мономеров, поскольку содержащиеся в них примеси могут ингибировать процесс, отравлять катализатор, взаимодействовать с функциональными группами, нарушать функциональность исходных веществ. Это приводит к получению полимеров с небольшой молекулярной массой и низкими эксплуатационными характеристиками. Поэтому содержание основного мономера должно быть в пределах 99,8-99,9 %.

подавляющее большинство процессов полимеризации имеет цепной характер и протекает через стадии инициирования, роста цепи и обрыва цепи.

В зависимости *от природы активных центров*, инициирующих цепной процесс, различают **радикальную** и **ионную** полимеризации.

При радикальной полимеризации активным центром является свободный радикал. В зависимости от способов образования свободных радикалов (инициирования) выделяют **термическую, фотохимическую, радиационную и химически ини-**

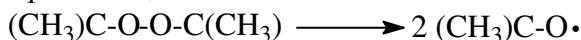
**цированную полимеризацию.** Химические инициаторы – это соединения, легко распадающиеся в условиях реакции с образованием свободных радикалов. К химическим инициаторам относятся, например, гидропероксиды, пероксиды, азо- и диазосоединения, окислительно-восстановительные системы и др.:



*пероксид водорода;*



*пероксиды;*

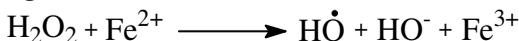


*ди-третбутилпероксид;*



*Динитрил азобисизомаляной кислоты (ДАК, порофор).*

При окислительно-восстановительной реакции, например, между пероксидом водорода и солями двухвалентного железа, образуются свободные гидроксильные радикалы, инициирующие реакцию:

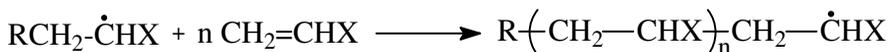


Реакция радикальной полимеризации состоит из **трех стадий**:

**1. Инициирование** – присоединение свободных радикалов к молекулам мономера с образованием активного радикала:



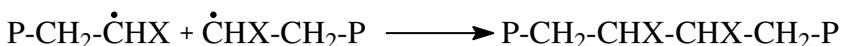
**2. Рост цепи** – образовавшийся активный радикал вступает во взаимодействие с большим числом молекул мономера:



Стадия роста цепи относится к цепным реакциям и протекает с большой скоростью.

**3. Прекращение роста цепи или обрыв цепи** является результатом взаимодействия двух радикалов и происходит путем либо **рекомбинации** макрорадикалов, либо **диспропорционирования**.

При рекомбинации макрорадикалов образуется одна полимерная молекула, не способная участвовать в дальнейшем росте:



При диспропорционировании число макромолекул не изменяется:



Обрыв цепи может происходить и за счет реакции передачи цепи. Передача цепи осуществляется при взаимодействии растущих макрорадикалов с молекулами мономера, полимера, а также с примесями или растворителями. При этом если образуется неактивный радикал, то происходит прекращение полимеризации. Вещества, вызывающие этот эффект, называются **ингибиторами**.

Радикальная полимеризация – единственный промышленный способ получения ряда важных полимеров (поливинилхлорида, поливинилацетата, полистирола, полиакрилатов и др.) и сохраняет большое значение для синтеза полимеров, вырабатываемых и другими способами (полиэтилен, полидиены, различные сополимеры).

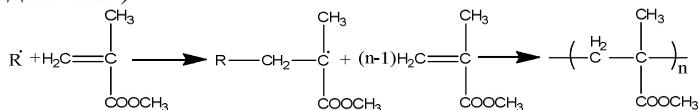
## Лабораторная работа №1

### Получение полиметилметакрилата полимеризацией в блоке

Основное отличительное свойство полиметилметакрилата (ПММА) – высокая оптическая прозрачность. Впервые ПММА был синтезирован в 1933 г., а уже в 1934 г. было начато его промышленное производство. Он обладает хорошими механическими свойствами. ПММА используют для изготовления рекламных вывесок, долгоживущих линз и колпаков для автомобильных осветительных приборов и фар. Он также применяется в строительстве для декоративных целей, для изготовления радиодеталей и деталей, соприкасающихся с бензином и маслами.

Полимеризацию метилметакрилата (ММА) проводят в массе (блоке), суспензии, эмульсии и в растворе. В качестве инициаторов применяют пероксиды, гидропероксиды, динитрил азобисизомаляной кислоты и т.д., а также окислительно-восстановительные системы.

Полимеризация ММА под действием пероксидов протекает по радикальному механизму с образованием аморфных полимеров линейного строения по схеме «голова к хвосту» ( $\alpha$ ,  $\beta$ -присоединение):



Радикальную полимеризацию в массе (блоке) проводят при постепенном повышении температуры от 50 до 120 °С. При полимеризации ММА выделяется 55,3 кДж/моль тепла, что при плохой теплопроводности может приводить к образованию пузырей в готовом изделии. При полимеризации в формах для уменьшения количества выделяющегося тепла и усадки в фор-

мы заливают 10-30% раствор готового полимера – ПММА в мономере (сироп, форполимер).

**Цель работы:** провести радикальную полимеризацию метилметакрилата и получить из ПММА готовое полимерное изделие.

**Реактивы:**

1) метилметакрилат –  $T_{пл.} = - 48,2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $T_{кип.} = 100,6 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $n_D^{20} = 1,4146$ ;  $d_4^{20} = 0,9430 \text{ г/см}^3$ ;

2) дибутилфталат –  $T_{пл.} = - 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $T_{кип.} = 340 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (с разложением);  $n_D^{25} = 1,492$ ;  $d_4^{25} = 1,042-1,049 \text{ г/см}^3$ ;

3) пероксид бензоила –  $T_{пл.} = 106-107 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (разложение со вспышкой);  $T_{кип} = 40,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $d_4^{25} = 1,3340 \text{ г/см}^3$ ;  $T_{1/2} = 10 \text{ ч}$  ( $73 \text{ }^{\circ}\text{C}$ );  $T_{1/2} = 1 \text{ ч}$  ( $91 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

**Приборы и посуда:** трехгорлая колба на  $100 \text{ см}^3$ ; мешалка с гидравлическим затвором, моторчик с ЛАТРОм, обратный холодильник; водоструйный насос; полимеризационная форма (стеклянная трубка или другая стеклянная форма, рис. 1), баня водяная.

**Порядок работы**

1. Получение форполимера.
2. Заливка форполимера в форму.
3. Окончательная полимеризация форполимера и получение готового изделия.
4. Расчет выхода ПММА.

***Методика работы***

В трехгорлой колбе смешивают дибутилфталат, очищенный перегонкой метилметакрилат и пероксид бензоила. К колбе присоединяют обратный холодильник и нагревают на водяной бане до слабого кипения реакционной смеси. После 30 мин. кипения (не более, так как масса может сильно загустеть) нагревание прекращают. Затем, сняв холодильник, в колбу вставляют

вертикально полимеризационную форму (рис. 1) так, чтобы ее широкий конец упирался в дно колбы. К верхнему (узкому) ее концу присоединяют водоструйный насос и осторожно засасывают форполимер до полного заполнения им формы. Вакуум-насос отключают и с обоих концов форму быстро закрывают заранее подогнанными пробками. В таком виде форму помещают слегка наклонно в сушильный шкаф и нагревают сначала 2 часа при 45-50 °С, а затем последовательно по 2 часа при 70, 90 и 120 °С. За это время полимеризация завершается полностью. Охладив полимеризационную форму и удалив пробки, готовое изделие выталкивают стеклянной палочкой с узкого конца. Наконец, удалив, стеклянный стержень, получают трубку из органического стекла.

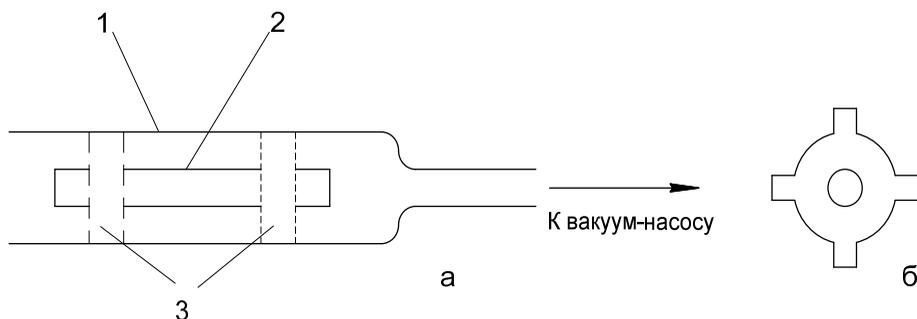


Рис. 1. Стеклянная форма (а) для отливки трубки из органического стекла и фиксатор (б). 1 – стеклянная трубка; 2 – стеклянная палочка; 3 – фиксаторы

### Примечания:

1. Можно приготовить и окрашенное органическое стекло, введя в реакционную колбу вместе с мономером щепотку органического красителя, например, судана красного или оранжевого.

2. Полимер хорошо склеивает дерево, ПММА, ткани и т.д. В качестве клея можно использовать 7 %-ный раствор измельченного ПММА в горячем дихлорэтано.

3. В качестве полимеризационной формы могут быть использованы стеклянные трубки, стаканы и т.д.

### ***Расчет количества реагентов***

Для реакции полимеризации берется 0,283 моля ММА, что составляет:

$$m_1 = n_1 \cdot MM_1 = 0,28 \cdot 100,11 = 28,36 \text{ г},$$

где  $m_1$  – количество взятого для полимеризации ММА, г;  $n_1$  – количество взятого для полимеризации ММА, моль;  $MM_1$  – молекулярная масса ММА;

или:

$$V_1 = m_1 / d_1 = 28,36 / 0,936 = 30,3 \text{ мл},$$

где  $V_1$  – объем взятого для полимеризации ММА, мл;  $d$  – плотность ММА, г/см<sup>3</sup>.

Количество пероксида бензоила ( $m_2$ ) составляет 0,12 % от массы ММА:

$$m_2 = m_1 \cdot 0,12 / 100 = 28,36 \cdot 0,12 / 100 = 0,03 \text{ г}.$$

Количество дибутилфталата ( $m_3$ ) составляет 9,4 % от массы ММА:

$$m_3 = m_1 \cdot 9,4 / 100 = 28,36 \cdot 9,4 / 100 = 2,67 \text{ г}.$$

### ***Расчет выхода ПММА***

Массу готового изделия ( $m_{\text{пол.}}$ ) определяют на лабораторных весах и рассчитывают выход полимера ( $G$ ) в % по формуле:

$$G = \frac{m_{\text{пол.}}}{m_1 + m_2 + m_3} \cdot 100.$$

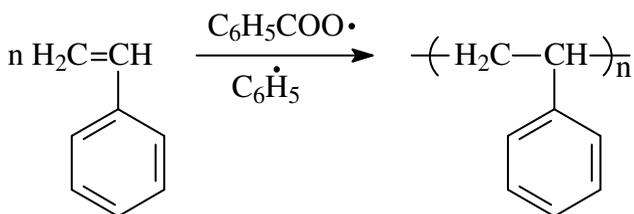
## Лабораторная работа №2

### Получение полистирола суспензионным методом в аппарате с мешалкой

Производство полистирола по объему занимает третье место после полиолефинов и поливинилхлорида, что обусловлено широкими возможностями его применения.

Стирол может полимеризоваться по радикальному, координационному, катионному и анионному механизмам. В промышленности полистирол получают эмульсионным, суспензионным или блочным методами. Полистирол широко используется при производстве литых контейнеров, крышек, банок, бутылок, корпусов теле- и радиоаппаратуры, игрушек, вспененных пластиков и многих других предметов домашнего обихода. Для увеличения тепло- и ударопрочности полимера получают сополимеры стирола с акрилонитрилом, акриламидом, винилкарбазолом. Большое распространение получил ударопрочный полистирол, получаемый привитой сополимеризацией стирола или стирола и акрилонитрила к бутадиеновому каучуку.

Реакция получения полистирола по радикальному механизму:



Одним из наиболее распространенных способов является суспензионный метод получения полистирола в реакторах объемом 100 м<sup>3</sup> и более. Суспензионная полимеризация стирола проводится в водной среде в присутствии инициаторов полиме-

ризации (чаще всего органические пероксиды), которые нерастворимы в воде, а растворимы в мономере.

Стирол диспергируется энергичным перемешиванием мешалкой в объеме водной фазы до образования капель диаметром 0,1-1,5 мм. В водной фазе находятся стабилизаторы (растворимые в воде полимеры – поливиниловый спирт, сополимер метакриловой кислоты и метилметакрилата и т.д.; или нерастворимые в воде неорганические соединения, образующие тонкодисперсные взвеси - гидроксиды металлов, каолин, фосфаты и т.д.), которые обволакивают капельки мономера и препятствуют их агрегации.

Полимеризация от начала до конца протекает в капле, как в миниатюрном блоке. Отвод тепла осуществляется с помощью дисперсионной среды. После завершения полимеризации частицы суспензионного полистирола имеют размер 0,5-1,5 мм. Отделение полученного полистирола происходит путем оседания гранул на дно реактора после прекращения перемешивания и последующего отделения от воды центрифугированием или фильтрованием.

**Цель работы:** провести суспензионную полимеризацию стирола в присутствии пероксида бензоила и определить выход полимера.

**Реактивы:**

1) стирол –  $T_{\text{кип.}} = 145,2 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $T_{\text{пл.}} = -30,63 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $n_D^{20} = 1,5469$ ;  $d_4^{20} = 0,906 \text{ г/см}^3$ ;

2) пероксид бензоила –  $T_{\text{пл.}} = 106 - 107 \text{ }^\circ\text{C}$  (разложение со вспышкой);  $T_{\text{кип}} = 40,1 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $d_4^{25} = 1,3340 \text{ г/см}^3$ ;  $T_{1/2} = 10 \text{ ч}$  ( $73 \text{ }^\circ\text{C}$ );  $T_{1/2} = 1 \text{ ч}$  ( $91 \text{ }^\circ\text{C}$ );

3) поливиниловый спирт – ММ = 10-50 тыс.;  $T_{\text{ст.}} = 57 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $T_{\text{разл.}} = 220-235 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $d_4^{20} = 1,29 \text{ г/см}^3$ .

**Приборы и посуда:** пробирка диаметром 45 мм и высотой 190 мм, имеющая боковой отвод и снабженная герметическим затвором, механической мешалкой и обратным холодильником.

ником (рис.2.); 2 химических стакана емкостью 50 см<sup>3</sup>, химический стакан емкостью 1000 см<sup>3</sup>; воронка Бюхнера; вакуум-сушильный шкаф.

### **Порядок работы**

1. Приготовление водной и углеводородной фаз.
2. Проведение суспензионной полимеризации.
3. Выделение полистирола и расчет его выхода.

### ***Методика работы***

Поливиниловый спирт растворяют в химическом стакане в дистиллированной воде при нагревании до 60 °С. Затем в другом химическом стакане в стироле растворяют пероксид бензоила.

После растворения пероксида бензоила стирол с инициатором заливают в пробирку прибора для суспензионной (гранульной) полимеризации (см. рис. 2), в которую предварительно помещают охлажденный до комнатной температуры водный раствор поливинилового спирта, включают мешалку, пускают воду в холодильник, и пробирку нагревают на водяной бане до 80 °С (суспензионную полимеризацию можно проводить и в обычной трехгорлой колбе, но тогда необходим более тщательный контроль за перемешиванием).

В качестве емкости для водяной бани применяют химический стакан, через прозрачные стенки которого удобно наблюдать за образованием гранул в процессе полимеризации. Скорость мешалки регулируют с таким расчетом, чтобы стирол разбивался на отдельные шарики (гранулы) небольшой величины, не соединяясь в общую массу. Установленную постоянную скорость мешалки необходимо поддерживать в течение всего процесса полимеризации, не допуская перерыва в работе и остановке мешалки во избежание слипания шариков и образования

бесформенного комка полимера («козла» - на сленге заводских технологов).

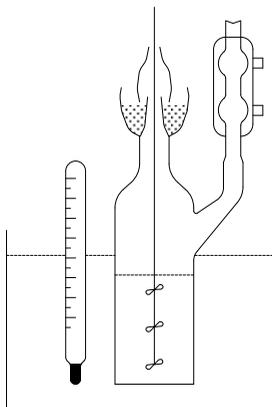


Рис. 2. Прибор для получения полимеров в гранулах

Температуру в бане рекомендуется поддерживать точно 80 °С, не допуская перегрева. Процесс полимеризации обычно заканчивается через 3-4 часа. Через 2 часа полимеризации температуру реакции можно плавно поднять до 90 °С. Контролем окончания реакции может служить опускание шариков полистирола на дно пробирки вследствие увеличения их плотности. Если при остановке мешалки гранулы не опускаются, то реакцию продолжают.

Готовый продукт извлекают из реакционного сосуда, отфильтровывают, промывают теплой водой, высушивают и взвешивают. Определяют выход полимера в процентах по отношению к сумме масс стирола, ПВС и пероксида бензоила.

### ***Определение содержания стирола в фильтрате реактивом Кауфмана***

В две конические колбы вместимостью 250 см<sup>3</sup> с пришлифованными пробками наливают фильтрат (весь объем

фильтрата делят на две части), приливают из бюретки по 30-35 см<sup>3</sup> реактива Кауфмана, взбалтывают и оставляют стоять в течение 5-10 мин. После этого в каждую колбу с помощью мерного цилиндра прибавляют по 10-15 см<sup>3</sup> 10 %-ного раствора иодида калия, перемешивают и через 10-15 мин. оттитровывают выделившийся иод 0,1 N раствором тиосульфата натрия, прибавив в качестве индикатора несколько капель раствора крахмала. Параллельно ставят контрольный опыт.

Содержание стирола (x, %) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,0052}{g} \cdot 100,$$

где V<sub>1</sub> – объем 0,1 N раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование контрольной пробы, см<sup>3</sup>; V<sub>2</sub> – объем 0,1 N раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование пробы с навеской, см<sup>3</sup>; F – поправка к титру 0,1 N раствора тиосульфата натрия; g – навеска фильтрата, г; 0,0052 – масса стирола, соответствующая 1 см<sup>3</sup> 0,1 N тиосульфата натрия.

### ***Расчет количества реагентов***

Для полимеризации берется 0,096 моль стирола, что составляет:

$$m_1 = n_1 \cdot MM_1 = 0,096 \cdot 104,14 = 10,0 \text{ г},$$

где m<sub>1</sub> – количество взятого для полимеризации стирола, г; n<sub>1</sub> – количество взятого для полимеризации стирола, моль; MM<sub>1</sub> – молекулярная масса стирола;

или:

$$V_1 = m_1 / d_1 = 10,0 / 0,906 = 11,0 \text{ см}^3,$$

где V<sub>1</sub> – объем взятого для полимеризации стирола, мл; d – плотность стирола, г/см<sup>3</sup>.

Количество пероксида бензоила (m<sub>2</sub>) составляет 2,0 % от массы стирола:

$$m_2 = m_1 \cdot 2,0 / 100 = 10 \cdot 2,0 / 100 = 0,2 \text{ г}.$$

Количество поливинилового спирта ( $m_3$ ) составляет 3,4 % от массы стирола:

$$m_3 = m_1 \cdot 3,4 / 100 = 10 \cdot 3,4 / 100 = 0,34 \text{ г.}$$

Количество воды ( $m_4$ ) составляет 600 % от массы стирола:

$$m_4 = m_1 \cdot 600 / 100 = 10 \cdot 600 / 100 = 60 \text{ г.}$$

### ***Расчет выхода полистирола***

Массу образовавшегося полистирола ( $m_{\text{пол.}}$ ) определяют на лабораторных весах и рассчитывают выход полимера ( $G$ ) в % по формуле:

$$G = \frac{m_{\text{пол.}}}{m_1 + m_2 + m_3} \cdot 100.$$

## 2 ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

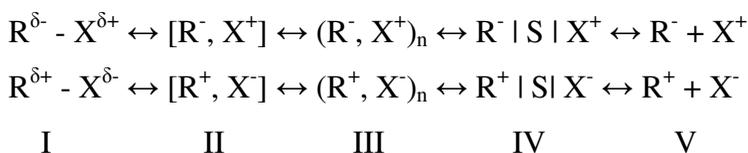
**Ионная полимеризация** – полимеризация, в которой элементарный акт роста цепи является гетеролитическим. Активные центры при ионной полимеризации ( $R^+X^-$ ;  $R^-X^+$ ) являются полярными образованиями, компоненты которых называются растущим ионом (основным ионом)  $R^+$ ,  $R^-$  и противоионом  $X^-$ ,  $X^+$ .

В зависимости от знака заряда на концевом атоме растущей цепи макромолекулы ионную полимеризацию подразделяют на анионную, протекающую под влиянием возбудителей основного характера, и катионную, вызываемую кислотными агентами. В ионную полимеризацию удастся вовлечь гораздо более широкий круг мономеров, чем в радикальную полимеризацию.

Для реакций ионной полимеризации характерны следующие общие закономерности:

1. полимеризоваться могут как ненасыщенные мономеры, содержащие связи  $C=C$ ,  $C=O$ ,  $C\equiv N$ , так и циклические, содержащие гетероатомы (кислород, азот, серу);
2. инициаторы полимеризации не только формируют активный центр, но и оказывают влияние на константы скорости роста и обрыва цепи и строение образующегося полимера;
3. скорость полимеризации и строение макромолекулы зависят от природы среды;
4. ионная полимеризация (как анионная, так и катионная) может протекать без обрыва цепи, что приводит к образованию «живущих» полимеров;
5. ионная полимеризация по сравнению с радикальной характеризуется более низкими энергиями активации, что приводит к менее заметному влиянию температуры на скорость образования полимера.

Сила взаимодействия и, следовательно, характер связи между растущими активными центрами зависят от их химической природы, свойств реакционной среды (ее полярности, сольватирующей способности растворителя) и условий полимеризации (температуры, концентрации активных центров). Активные центры могут представлять собой ковалентные соединения (поляризованные молекулы – I), контактные ионные пары (II), ассоциированные ионные пары (III), сольватно-разделенные пары (IV) и свободные ионы (V):



Свободные ионы отличаются гораздо большей активностью, чем ионные пары, вследствие чего реакционная способность активных центров в ионной полимеризации, в отличие от радикальной полимеризации, значительно зависит от свойств реакционной среды. Например, при полимеризации стирола константы скорости роста цепи  $k_2$  в зависимости от вида активного центра могут различаться в сотни тысяч раз (таблица):

Вид полимеризации	T, °C	$k_2$ , м <sup>3</sup> / (моль·с)
Радикальная полимеризация	20	0,035
Анионная полимеризация		
- ионные пары	25	0,080
- свободные ионы	25	650
Катионная полимеризация		
- ионные пары	25	0,017
- свободные ионы	15	3500

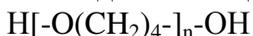
Анионной полимеризацией можно получать стереорегулярные полимеры (стереоспецифическая полимеризация). Каталитические комплексы на основе переходных металлов по механизму действия относятся к координационно-ионному типу (координационно-ионная полимеризация).

### **Лабораторная работа № 3**

#### **Синтез полиокситетраметилendiола и использование его для получения литьевого полиуретана**

Полиокситетраметилendiола (полифуриты) являются представителями простых полиэфирдиолов – важных и крупнотоннажных продуктов, находящих широкое применение в различных отраслях полимерной химии. Наиболее крупным потребителем простых полиэфиров является производство полиуретанов.

Полиокситетраметилendiола общей формулы



получают катионной полимеризацией тетрагидрофурана (ТГФ) в присутствии катализаторов типа кислот Льюиса и др.

Использование процессов катионной полимеризации для получения полиэфиров с концевыми гидроксильными группами на основе ряда замещенных  $\alpha$ -оксидов и тетрагидрофурана связано с невозможностью полимеризации этих мономеров по другим механизмам.

В России в промышленности реализован процесс получения полиокситетраметилendiола (ПОТМГ) полимеризацией тетрагидрофурана в присутствии катализатора – трехфтористого бора.

Реакция полимеризации ТГФ имеет равновесный характер. Процесс протекает без индукционного периода с постепенно уменьшающейся скоростью. Скорость полимеризации прямо

пропорциональна концентрации катализатора. На скорость полимеризации и молекулярную массу (ММ) образующегося полимера сильное влияние оказывает температура процесса.

Катализаторы на основе трехфтористого бора предъявляют высокие требования к чистоте используемых мономеров и других вспомогательных веществ, поэтому важной является проблема поиска эффективного и технологичного катализатора катионной полимеризации ТГФ.

Одними из наиболее перспективных катализаторов являются гетерополикислоты (ГПК), в частности, кремневольфрамвая кислота  $H_8[Si(W_2O_7)_6]$  (условное сокращение  $SiW_{12}$ ). Гетерополикислоты – комплексные соединения, внутренняя сфера которых состоит из связанных между собой мостиковыми связями  $M-O-M^I$  остатков органических кислот.

Для получения бифункциональных полимеров, содержащих концевые гидроксильные группы, полимеризацию ТГФ, катализируемую ГПК, проводят в присутствии диолов, либо обрывают полимеризацию введением воды.

Это является необходимым условием для дальнейшего использования ПОТМГ в синтезе полиуретанов. Второе требование к ПОТМГ – это получение полимеров, имеющих ММ порядка 1000-2000, предпочтительно 1000.

Скорость полимеризации ТГФ прямо пропорциональна концентрации катализатора и в значительной мере зависит от температуры.

На ММ полимера оказывает влияние температура процесса и концентрация диола или воды, используемых для регулирования ММ, и функциональности получаемого полимера.

Получаемые полиокситетраметилгликоли (полифурилы) широко используются для получения литьевых полиуретанов, отличающихся высокой морозостойкостью ( $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), гидролитической стойкостью и высокими физико-механическими свойствами.

ГПК – твёрдый продукт. Как известно из литературных данных, в присутствии воды, моно- или полиспиртов при соотношении ГПК : вода (спирт)  $\geq 4$  гетерополикислота образует жидкую фазу, несмешивающуюся с фазой тетрагидрофурана.

Полимеризацию проводят в двухфазной системе. При смешении безводных  $\text{SiW}_{12}$  и ТГФ гетерополикислота находится в твёрдом состоянии. При добавлении рассчитанного количества диола образуются две жидкие фазы. Нижняя фаза содержит почти всю ГПК, значительную часть диола и ТГФ в количестве 16-20 молей на 1 моль ГПК. Образующийся в нижней фазе полимер экстрагируется в верхнюю фазу – фазу ТГФ.

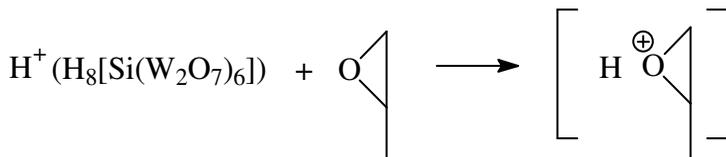
В фазе катализатора протекает реакция:

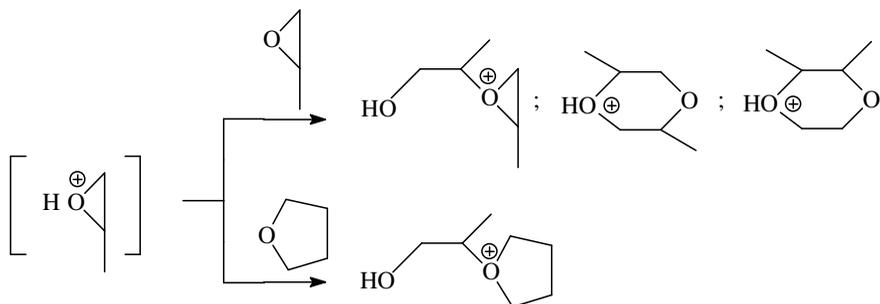


где:  $n' + n'' = n$ ;  $x' + x'' = x$ ;  $x'$  – количество звеньев RO, связанных с гидроксилом;  $x''$  – количество звеньев RO внутри цепи в любой последовательности.

Реакция полимеризации ТГФ заметно ускоряется при введении  $\alpha$ -оксидов олефинов. В качестве оксида олефина используется оксид пропилена (ОП). К двухфазной реакционной системе, описанной выше, при перемешивании вводят рассчитанное количество ОП ( $t=20^\circ\text{C}$ ).

Механизм полимеризации ТГФ в присутствии ОП может быть представлен следующей схемой (иницирование и рост цепи):





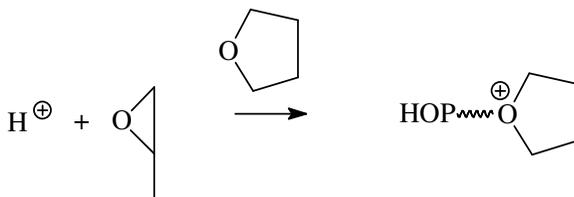
Введение ОП заметно ускоряет реакцию. В зависимости от концентрации ОП при времени реакции 20-30 минут выход полимера составляет 14-50 %. При мольном отношении ОП:ТГФ = 1:10 и концентрации ОП = 1,11 моль/л выход полифурифта достигает 50 %. Молярное отношение звеньев ОП : ТГФ в продукте составляет 1:4,5.

Средняя ММ получаемых таким образом полимеров составляет 1500. При этом, если ОП полностью входит в состав полимера, то превращение ТГФ – неполное.

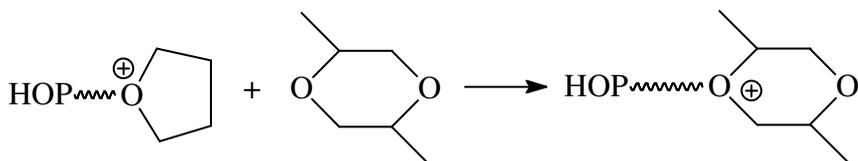
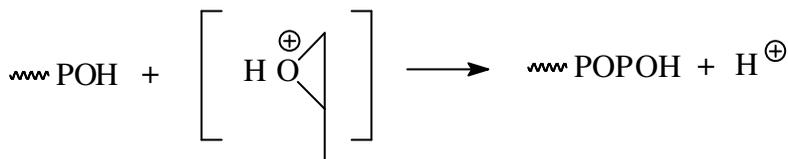
Регулирование ММ осуществляется путём введения в реакционную систему диолов или воды.

Механизм переноса цепи в этом случае может быть представлен следующей схемой:

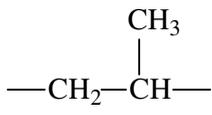
на ранних стадиях:



на поздних стадиях:



где R:



Увеличивая содержание этиленгликоля (ЭГ) можно снизить ММ полимера до требуемого значения (1000), однако выход его при этом падает. Объяснить это можно, исходя из приведённых выше механизмов иницирования и переноса цепи. С увеличением концентрации ЭГ возрастает доля реакций переноса цепи, что и приводит к снижению ММ. Однако видно, что образующиеся при переносе частицы приводят к образованию активного центра только при наличии ОП.

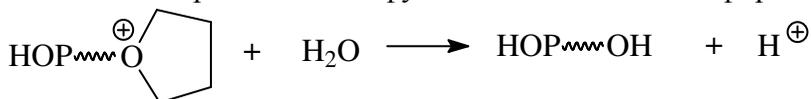
Полимеризация может останавливаться путём введения воды. После введения воды в таком количестве, чтобы

$$4 < \text{SiW}_{12} : \text{H}_2\text{O} < 16,$$

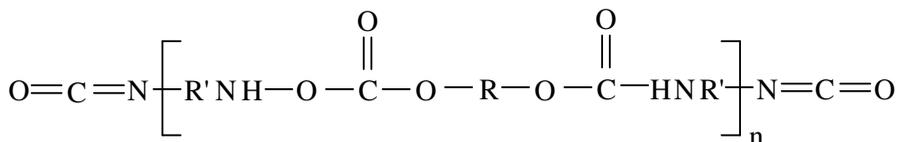
происходит разделение реакционной массы на две жидкие фазы. Можно вводить и большее количество воды, а затем добиться

разделения на две фазы, отгоняя азеотроп: ТГФ (непрореагировавший) – вода.

В идеальном случае при обработке реакционной смеси водой должен образоваться бифункциональный олигоэфирдиол:



Полиокситетраметилendiолы используются для получения полиуретанов наиболее широко распространенным в промышленности способом: путем взаимодействия их с изоцианатами, например толуилendiизоцианатом (ТДИ). При этом получается форполимер с концевыми изоцианатными группами:



Синтезированный форполимер взаимодействует затем с удлинителем цепи - вулканизирующим агентом 4,4'-метилен-бис-(о-хлоранилином) (МОКА) с образованием конечного материала – литьевого полиуретана.

**Цель работы:** провести катионную полимеризацию тетрагидрофурана в присутствии кремнефольфрамовой гетерополикислоты  $\text{H}_8[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$  с обрывом процесса полимеризации путем введения воды, выделить полимер и определить его выход и молекулярную массу.

**Реактивы:**

Процессы катионной полимеризации очень чувствительны к различным примесям, поэтому требуется тщательная очистка и осушка используемых растворителей и мономеров.

1) тетрагидрофуран – бесцветная жидкость с эфирным запахом, хорошо растворим в воде, этаноле и других органических растворителях.

ТГФ проверяют на наличие пероксидов (путем введения раствора йодистого калия), следы которых удаляют кипячением водной суспензии  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  в ТГФ в течение 30 мин., после чего ТГФ перегоняют. Затем ТГФ сушат над КОН, кипятят с обратным холодильником и перегоняют над металлическим Na.

$T_{\text{кип.}} = 65,6\text{-}65,8\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $n_D^{20} = 1,4060$ ;  $d_4^{20} = 0,8892\text{ г/см}^3$ ;

2) оксид пропилена представляет собой бесцветную жидкость с характерным запахом, он растворим в воде, хорошо смешивается с органическими растворителями.

Оксид пропилена сушат над гидридом кальция, перегоняют и хранят над цеолитом.

$T_{\text{кип.}} = 34,2\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $n_D^{20} = 1,3667$ ;  $d_4^{20} = 0,8314\text{ г/см}^3$ ;

3) тетрагидрофуранат трехфтористого бора (ТГФ· $\text{BF}_3$ ) получают перегонкой раствора  $\text{BF}_3$  в ТГФ в вакууме.

$T_{\text{кип.}} = 126\text{-}127\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $n_D^{20} = 1,4376$ ;  $d_4^{20} = 1,125\text{ г/см}^3$ ;

4) кремневольфрамовая гетерополикислота

$\text{H}_8[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  – твёрдые кристаллы белого цвета.

ГПК прокаливают при  $270\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 2 часов для удаления влаги (адсорбированной, кристаллизационной);

5) этиленгликоль перегоняют в вакууме.

$T_{\text{кип.}} = 197\text{-}198\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $n_D^{20} = 1,4318$ ;  $d_4^{20} = 1,1155\text{ г/см}^3$ ;

6) ацетон (диметилкетон) – бесцветная жидкость с характерным запахом, смешивается с водой и органическими растворителями.

$T_{\text{кип.}} = 56\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $T_{\text{пл.}} = -95\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{всп.}} = -18\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $d_4^{25} = 0,7899\text{ г/см}^3$ .

7) четыреххлористый углерод – бесцветная со сладковатым запахом жидкость; практически нерастворим в воде, смешивается со многими органическими растворителями, образует азеотропы с водой, метанолом и другими жидкостями; хорошо

растворяет жиры, воски, многие природные и синтетические смолы, каучуки.

$T_{пл.} = -22,9 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $T_{кип.} = 76,8 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $d_4^{20} = 1,593 \text{ г/см}^3$ .

8) 2,4-толуилендиизоцианат –  $T_{кип.} = 121 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (10 мм рт. ст.);  $n_D^{20} = 1,5678$ ;  $d_4^{20} = 1,218 \text{ г/см}^3$ ;

9) 4,4'-метилен-бис-(о-хлоранилин) – порошок от желтого до желто-серого цвета, не растворим в воде, растворяется в ацетоне, толуоле, хлорбензоле и др. органических растворителях;  $T_{пл.} = 103 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ;

10) насыщенный раствор карбоната натрия;

11) пиридин –  $T_{кип.} = 115,3 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $n_D^{20} = 1,5096$ ;  $d_4^{20} = 0,9832 \text{ г/см}^3$ ;

12) фталевый ангидрид –  $T_{пл.} = 130,8 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (с возгонкой);  $T_{кип.} = 284,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ;

13) 0,5 N раствор КОН;

14) 1 %-ный спиртовой раствор фенолфталеина;

15) 0,2 N раствор диэтиламина в ацетоне;

16) 0,1 N раствор соляной кислоты;

17) 0,1 % раствор бромфенолового синего в этаноле;

18) лакмусовая бумага.

**Приборы и посуда:** четырехгорлая колба емкостью 100 см<sup>3</sup>; капельная воронка; обратный холодильник; мешалка с гидравлическим затвором; моторчик с ЛАТРОм; термометр; пипетки; мерный цилиндр на 50 см<sup>3</sup>; фарфоровая чашка; конические колбы с шлифованными пробками; колбы круглодонные с шлифованными холодильниками емкостью 250 см<sup>3</sup>; трубки с хлористым кальцием; баллон или камера с инертным газом, одnogорлая колба с воронкой Шотта.

### Порядок работы

1. Проведение катионной полимеризации ТГФ в присутствии тетрагидрофураната трехфтористого бора (вариант А) или кремневольфрамовой гетерополикислоты (вариант Б) с обрывом

процесса полимеризации путем введения воды, выделение и сушка полученного полиокситетраметиленгликоля.

2. Определение содержания гидроксильных групп в олигоэфирдиоле и значения pH с помощью лакмусовой бумаги.

3. Расчет молекулярной массы синтезированного полиэфира и определение его выхода.

4. Синтез форполимера взаимодействием полиокситетраметилендиола с ТДИ с определением в ходе процесса содержания изоцианатных групп.

5. Получение литьевого полиуретана.

### *Методика работы*

#### *СИНТЕЗ ПОЛИОКСИТЕТРАМЕТИЛЕНДИОЛА*

##### **Вариант А**

В четырехгорлую колбу емкостью 100 см<sup>3</sup>, снабженную мешалкой, обратным холодильником с тубусом для ввода инертного газа, капельной воронкой и термометром (рис. 3) помещают рассчитанные количества ТГФ, этиленгликоля, тетрагидрофураната ВF<sub>3</sub> и при перемешивании в токе инертного газа при 0 °С по каплям добавляют рассчитанное количество оксида пропилена. При этом происходит саморазогрев реакционной массы. Реакционную смесь выдерживают 4 часа при интенсивном перемешивании при 20 °С, а затем при 40-50 °С, после загустевания реакционной смеси полимеризацию обрывают введением насыщенного раствора карбоната натрия (1,5 г в 20 см<sup>3</sup> горячей дистиллированной воды) до значения pH=7, которое контролируют лакмусовой бумагой. Непрореагировавший ТГФ и воду удаляют под вакуумом при 100 °С. Затем в высушенный продукт добавляют 20 см<sup>3</sup> ацетона, выпавший осадок отделяют

от олигоэфирдиола фильтрованием на фильтре Шотта, после чего очищенный продукт вакуумируют.

Определяют выход полученного олигоэфирдиола и его гидроксильное число. Гидроксильное число определяют либо химическим методом по приведенной ниже методике, либо с использованием ИК-спектроскопии, для чего готовят раствор олигоэфирдиола в толуоле или четыреххлористом углероде концентрации 50 г/л, снимают ИК-спектр и по заранее полученному калибровочному графику определяют гидроксильное число. По гидроксильному числу рассчитывают молекулярную массу.

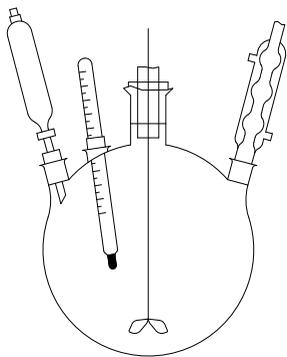


Рис.3. Прибор для получения полиокситетраметилгликоля

### *Расчет количества реагентов*

Для реакции берется тетрагидрофуран ( $m_1$ ) в количестве 50 грамм, что с учетом плотности ТГФ ( $d_1$ ) соответствует объему ( $V_1$ ):

$$V_1 = m_1 / d_1 = 50,0 / 0,8892 = 56,23 \text{ см}^3.$$

Количество оксида пропилена составляет 4 % от массы ТГФ, т.е. с учетом плотности оксида пропилена ( $d_2$ ), его объем ( $V_2$ ) равен:

$$V_2 = m_2 / d_2 = (50 \cdot 4 / 100) / 0,8314 = 2,4 \text{ см}^3.$$

Концентрация катализатора тетрагидрофураната трехфтористого бора ( $C_1$ ) в реакционной смеси составляет  $6,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л, что соответствует объему ( $V_3$ ):

$$V_3 = MM_1 \cdot C_1 \cdot (V_1 + V_2) / (1000 \cdot d_3) = 139,8 \cdot 6,0 \cdot 10^{-2} \cdot (56,23+2,4) / (1000 \cdot 1,125) = 0,44 \text{ см}^3,$$

где  $MM_1$  – молекулярная масса тетрагидрофураната трехфтористого бора;  $d_3$  – плотность тетрагидрофураната трехфтористого бора, г/см<sup>3</sup>.

Этиленгликоль берется в четырехкратном избытке по отношению к катализатору, т.е. его концентрация ( $C_2$ ) составляет 0,24 моль/л, что соответствует объему ( $V_4$ ):

$$V_4 = MM_2 \cdot C_2 \cdot (V_1 + V_2) / (1000 \cdot d_4) = 62 \cdot 0,24 \cdot (56,23+2,4) / (1000 \cdot 1,1155) = 0,79 \text{ см}^3,$$

где  $MM_2$  – молекулярная масса этиленгликоля;  $d_4$  – плотность этиленгликоля, г/см<sup>3</sup>.

***Расчет выхода олигоэфирдиола, определение гидроксильного числа олигоэфирдиола, определение молекулярной массы линейного олигоэфирдиола см. вариант Б.***

### **Вариант Б**

В четырехгорлую колбу емкостью 100 см<sup>3</sup>, снабженную мешалкой, обратным холодильником с тубусом для ввода инертного газа, капельной воронкой и термометром (рис. 3) помещают рассчитанные количества ТГФ, гетерополикислоты и этиленгликоля. После перемешивания смеси должно произойти образование двух жидких фаз – фазы катализатора и ТГФ. К полученной системе при перемешивании в токе инертного газа при 0 °С по каплям добавляют рассчитанное количество оксида пропилена. При этом происходит саморазогрев реакционной массы. Реакционную смесь выдерживают 30 минут при интенсивном перемешивании при 20 °С, после загустевания реакционной

смеси полимеризацию обрывают введением насыщенного раствора карбоната натрия (1,5 г в 20 см<sup>3</sup> горячей дистиллированной воды) до значения рН=7, которое контролируют лакмусовой бумагой. Непрореагировавший ТГФ и воду удаляют под вакуумом при 100 °С. Затем в высушенный продукт добавляют 20 см<sup>3</sup> четырёххлористого углерода, выпавший осадок отделяют от олигоэфирдиола фильтрованием на фильтре Шотта, после чего очищенный продукт вакуумируют.

Определяют выход полученного олигоэфирдиола и его гидроксильное число. Гидроксильное число определяют химическим методом. По гидроксильному числу рассчитывают молекулярную массу.

### ***Расчет количества реагентов***

Для реакции берется тетрагидрофуран ( $m_1$ ) в количестве 50 грамм, что с учетом плотности ТГФ ( $d_1$ ) соответствует объему ( $V_1$ ):

$$V_1 = m_1 / d_1 = 50,0 / 0,8892 = 56,23 \text{ см}^3.$$

Концентрация катализатора кремневольфрамовой кислоты  $H_8[Si(W_2O_7)_6]$  ( $C_1$ ) в реакционной смеси составляет  $1,4 \cdot 10^{-2}$  моль/л, что соответствует массе ( $m_2$ ):

$$\begin{aligned} m_2 &= MM_1 \cdot C_1 \cdot (V_1 + V_2) / 1000 = \\ &= 2886 \cdot 1,4 \cdot 10^{-2} \cdot 56,23 / 1000 = 2,31 \text{ г}, \end{aligned}$$

где  $MM_1$  – молекулярная масса  $H_8[Si(W_2O_7)_6]$ .

Количество оксида пропилена составляет 36 % от массы кремневольфрамовой кислоты, т.е. с учетом плотности оксида пропилена ( $d_3$ ), его объем ( $V_3$ ) равен:

$$V_3 = m_2 \cdot 0,36 / d_3 = (2,31 \cdot 36 / 100) / 0,8314 = 1,0 \text{ см}^3.$$

Этиленгликоль берется в четырехкратном избытке по отношению к катализатору, т.е. его концентрация ( $C_2$ ) составляет  $5,6 \cdot 10^{-2}$  моль/л, что соответствует объему ( $V_4$ ):

$$V_4 = MM_2 \cdot C_2 \cdot (V_1 + V_2) / (1000 \cdot d_4) =$$

$62 \cdot 0,056 \cdot (56,23+1) / (1000 \cdot 1,1155) = 0,18 \text{ см}^3$ ,  
где  $MM_2$  – молекулярная масса этиленгликоля;  $d_4$  – плотность этиленгликоля,  $\text{г/см}^3$ .

### ***Расчет выхода олигоэфирдиола***

Количество образовавшегося олигоэфирдиола ( $m_{\text{олигоэфирдиола}}$ ) определяют взвешиванием на лабораторных весах и рассчитывают выход полимера (G) в % по формуле:

$$G = \frac{m_{\text{олигоэфирдиола}}}{m_1} \cdot 100.$$

### ***Определение гидроксильного числа олигоэфирдиола***

Гидроксильное число характеризует содержание гидроксильных групп в олигоэфирдиоле и выражается количеством мг КОН, необходимого для нейтрализации ангидрида, прореагировавшего с гидроксильными группами, содержащимися в 1 г вещества (мг КОН/г). Определение гидроксильных чисел проводят методом ацетилирования, основанным на способности оксисоединений взаимодействовать с уксусным ангидридом с образованием сложного олигоэфирдиола.

В колбу помещают 1-2 г высушенного гидроксилсодержащего соединения, взвешенного с точностью до 0,0002 г, и добавляют пипеткой 20  $\text{см}^3$  ацетилирующей смеси, состоящей из уксусного ангидрида и пиридина в объемном соотношении 1:3, соответственно, или фталевого ангидрида (14 г) и пиридина (100  $\text{см}^3$ ). К колбе подсоединяют обратный холодильник, закрытый сверху пробкой с хлоркальциевой трубкой. Колбу нагревают в течение 1-2 часов на кипящей водяной бане. После охлаждения через верх холодильника добавляют 50  $\text{см}^3$  дистиллированной воды, и смесь нагревают на водяной бане в течение 10 мин. Ох-

лажденную смесь оттитровывают раствором щелочи в присутствии фенолфталеина до появления розового окрашивания.

Анализируют две пробы, одновременно в тех же условиях проводят контрольный опыт.

Гидроксильное число (ГЧ) рассчитывают по формуле:

$$ГЧ = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,028 \cdot 1000}{g},$$

где  $V_1$  – объем 0,5 N раствора КОН, израсходованного на титрование контрольной пробы,  $см^3$ ;  $V_2$  – объем 0,5 N раствора КОН, израсходованного на титрование рабочей пробы,  $см^3$ ;  $F$  – поправочный коэффициент 0,5 N раствора КОН; 0,028 – титр 0,5 N раствора КОН,  $г/см^3$ ;  $g$  – навеска, г.

### ***Определение молекулярной массы линейного олигоэфирдиола***

Молекулярную массу линейного олигоэфирдиола рассчитывают по гидроксильному числу:

$$ММ = \frac{56,11 \cdot 1000}{ГЧ}.$$

### ***СИНТЕЗ ЛИТЬЕВОГО ПОЛИУРЕТАНА***

Из синтезированного полиокситетраметиленгликоля методом поликонденсации получают литьевой полиуретан.

Для получения форполимера с концевыми изоцианатными группами в трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником, тубусом для ввода инертного газа и термометром, загружают олигоэфирдиол с известной молекулярной массой и небольшое количество лимонной кислоты (0,1 г), содержимое колбы вакуумируют при 100-110 °С в течение 1,5-2,0 часов, затем охлаждают до 55-60 °С и добавляют толуилендиизоцианат из расчета двукратного мольного избытка NCO : OH. Реакцию проводят при перемешивании в вакууме

(10-15 мм рт. ст.) при 75-85 °С. В ходе реакции каждые 10 мин. отбирают пробы, в которых определяют содержание изоцианатных групп. При достижении 50 % конверсии изоцианатных групп реакцию останавливают охлаждением форполимера до 45-50 °С и при перемешивании добавляют расплавленный (дымчатый) удлиняющий агент МОКА в количестве 90 % от теоретически необходимого. Реакционную массу перемешивают в вакууме (10-15 мм рт. ст.) 2-3 мин. и затем в горячем виде заливают в предварительно прогретые до 120 °С формы. Отверждение проводят при 100 °С в течение 20 часов.

### ***Пример расчета количества диизоцианата***

Расчет производим на примере образца олигоэфирдиола с  $MM_{\text{пэ}} = 960$ . В этом случае при его загрузке в количестве 20 г ( $m_{\text{пэ}}$ ) необходимо следующее количество ТДИ ( $m_{\text{тди}}$ ):

$$m_{\text{тди}} = m_{\text{пэ}} \cdot 2 \cdot MM_{\text{тди}} / MM_{\text{пэ}} = 20 \cdot 2 \cdot 174 / 960 = 7,25 \text{ г,}$$

где  $MM_{\text{тди}} = 174$  – молекулярная масса 2,4-толуилендиизоцианата, г/моль.

### ***Расчет исходного содержания изоцианатных групп в реакционной смеси***

Содержание изоцианатных групп в исходной смеси ( $C_{\text{NCO}}$ , в %) рассчитывают по формуле:

$$C_{\text{NCO}} = 2 \cdot MM_{\text{NCO}} \cdot 100 / \sum MM,$$

где  $\sum MM = MM_{\text{пэ}} + 2 \cdot MM_{\text{тди}} = 960 + 2 \cdot 174 = 1308$ ;  $MM_{\text{NCO}} = 42$ .

$$C_{\text{NCO}} = 2 \cdot 42 \cdot 100 / 1308 = 6,42 \text{ \%}.$$

### ***Пример расчета количества МОКА***

Общая масса реакционной смеси:

$$\sum m = m_{\text{пэ}} + m_{\text{тди}} = 20 + 7,25 = 27,5 \text{ г.}$$

С учетом расхода реакционной массы на отбор проб для анализа изоцианатных групп, например в количестве 1 г, оставшееся количество реакционной смеси составляет  $27,5 - 1 = 26,5$  г. Если процесс ведется до 50 % конверсии изоцианатных групп, то конечное содержание изоцианатных групп составляет  $6,42 : 2 = 3,21$  % или в граммах ( $m_{50\%NCO}$ ):

$$m_{50\%NCO} = 26,5 \cdot 3,21 / 100 = 0,85.$$

Отсюда необходимое количество МОКА ( $m_{\text{МОКА}}$ ) (90 % от теоретически необходимого):

$$m_{\text{МОКА}} = (MM_{\text{МОКА}} \cdot m_{50\%NCO} / 2 \cdot MM_{NCO}) \cdot 0,9 = (267 \cdot 0,85 / 2 \cdot 42) \cdot 0,9 = 2,43 \text{ г,}$$

где  $MM_{\text{МОКА}}$  – молекулярная масса МОКА = 267.

### *Определение содержания изоцианатных групп*

Метод основан на взаимодействии изоцианатных и аминогрупп с образованием карбамида:



В две конические колбы емкостью  $100 \text{ см}^3$  помещают по 0,4-0,5 г пробы реакционной смеси, взвешенной с точностью до 0,0002 г. Добавляют пипеткой по  $10 \text{ см}^3$  0,2 N ацетонового раствора диэтиламина и плотно закрывают пробками. Смесь выдерживают в течение 1 часа, после чего оттитровывают 0,1 N раствором HCl в присутствии индикатора бромфенолового синего (5-7 капель) до перехода окраски в соломенно-желтый цвет. Параллельно проводят контрольный опыт. Содержание изоцианатных групп (в %) рассчитывают по формуле:

$$C_{NCO} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot 0,0042}{g} \cdot 100,$$

где  $V_1$  – объем 0,1 N раствора HCl, израсходованного на титрование контрольной пробы, см<sup>3</sup>;  $V_2$  – объем 0,1 N раствора HCl, израсходованного на титрование рабочей пробы, см<sup>3</sup>; 0,0042 – масса изоцианатных групп, соответствующая 1 см<sup>3</sup> точно 0,1 N раствора HCl; g – навеска, г; K – поправочный коэффициент точно 0,1 N раствора HCl.

## **Лабораторная работа №4**

### **Получение нефтеполимерной смолы методом катионной полимеризации**

Нефтеполимерные смолы (НПС) являются особым классом низкомолекулярных синтетических смол, обладающих уникальными физико-химическими свойствами. Они находят широкое применение в различных отраслях промышленности и используются в качестве заменителей пищевых и других продуктов природного происхождения, например, канифоли, а также дефицитных инден-кумароновых, фенолформальдегидных и других смол.

В качестве исходного сырья для синтеза НПС используют фракции, выделяемые из продуктов пиролиза жидкого и газообразного нефтяного сырья, некоторые продукты каталитического и термического крекинга. Могут также использоваться смеси индивидуальных непредельных углеводородов, а также побочные продукты, образующиеся при производстве мономеров, и не находящиеся квалифицированного применения.

Синтез НПС осуществляют полимеризацией непредельных соединений углеводородных фракций. Получение НПС методом радикальной полимеризации при термическом иницировании требует проведения процесса при высоких температурах и давлениях, в результате чего получается НПС с неудовлетворительными свойствами. За рубежом большинство НПС получают

методом катионной полимеризации, достоинствами которой является проведение процесса при низких температурах и атмосферном давлении, высокие скорости процесса и более высокая конверсия мономеров. Наибольшее распространение в промышленности в процессах катионной полимеризации получили каталитические системы на основе  $AlCl_3$ . В последние годы перспективным направлением является создание каталитических систем, обладающих суперкислотными свойствами.

После окончания процесса полимеризации дальнейший контакт катализатора с реакционной массой является нежелательным и в большинстве случаев необходимы нейтрализация полимеризата и удаление нейтрализующего агента. Недостаточно полное удаление хлорида алюминия из реакционной массы приводит к существенному ухудшению эксплуатационных свойств товарных продуктов, а также к коррозии аппаратуры на стадии дегазации.

Применяются различные способы дезактивации и регенерации как катализатора, так и непрореагировавшего мономера. Классическим способом дезактивации катализатора является обработка полимеризата водными растворами щелочей, в результате чего образуется большое количество сточных вод, и стоит проблема с утилизацией отходов дезактивированного катализатора. Кроме того, при использовании в процессе нейтрализации водных растворов щелочей возможно образование эмульсий, медленно разрушаемых при отстаивании, что приводит к повышению зольности получаемых смол и к значительным потерям ценных продуктов с отработанными растворами.

Особый интерес представляют способы, которые обеспечивали бы перевод алюминиевых компонентов каталитического комплекса в соединения, присутствие которых в конечном продукте не ухудшало его свойств. При этом значительно упрощается технология процесса, поскольку исключаются стадии удаления остатков разложения каталитического комплекса из гото-

вого продукта, уменьшается количество сточных вод и других отходов производства, что улучшает экологию процесса в целом.

Поскольку  $AlCl_3$  представляет особую опасность с точки зрения выделения агрессивного  $HCl$ , то дезактивация  $AlCl_3$  может быть осуществлена путем перевода его в соединение, не обладающее кислотными свойствами и неспособное к продуцированию  $HCl$ .

В последние годы в качестве дезактиваторов стали применять органические основания, в частности, оксиды олефинов. Эти дезактиваторы нашли применение не только в лабораторных исследованиях, но и используются в промышленности, в частности, в производстве СКОП на Стерлитамакском нефтехимическом заводе.

**Цель работы:** синтезировать нефтеполимерную смолу на основе  $C_5$ ,  $C_9$ ,  $C_{10}$  фракций пиролиза методом катионной полимеризации с использованием эффективной каталитической системы на основе  $AlCl_3$ , провести дезактивацию каталитического комплекса и определить выход НПС.

**Реактивы:**

1) пиролизная фракция  $C_{10}$  (тяжелая смола пиролиза) – смола темного цвета,  $d=1,003-1,14 \text{ г/см}^3$ ,  $T_{\text{кип}} > 190 \text{ }^\circ\text{C}$ , состав (% мас.):

этилбензол	0,56
ксилолы	2,34
стирол	0,34
$\alpha$ -метилстирол	0,12
дициклопентадиен	0,42
инден	2,22
алкилбензолы $C_9$	9,24
нафталин	8,46
$\alpha$ -, $\beta$ -метилнафталины	5,51
дифенил	1,79

этилнафталины	4,01
аценафтен	2,93
флуорен	3,68
фенантрен	3,60
антрацен	4,08
неидентифицированные углеводороды	22,6
твёрдый остаток	28,1

2) пиролизная фракция C<sub>9</sub> – подвижная желтоватая жидкость, 90 % перегоняется в интервале 168-180 °С, d= 0,89-0,96 г/см<sup>3</sup>, состав (% , мас.):

стирол	21,2
α-метилстирол	2,8
винилтолуолы и дициклопентадиен	16,8
инден	4,0
алкилбензол	1,0
транс-β-метилстирол	1,5
гомологи ацетилена	0,8
линейные олефины	3,4
циклоолефины и неидентифицированные углеводороды	1,8
парафины и нафтены	10,9
нафталин	2,3
алкилбензолы	38,3

3) пиролизная фракция C<sub>5</sub> – подвижная жидкость, температура начала застывания ниже –120 °С, d= 0,65-0,67 г/см<sup>3</sup>, состав (% , мас.):

углеводороды C <sub>4</sub>	1,0
1-пентен	3,2
2-пентены (цис- и транс-)	3,8
2-метил-1-бутен	5,9
3-метил-1-бутен	3,4

1,3-пентадиен	16,8
изопентан	9,6
н-пентан	10,9
изопрен	16,9
циклопентан	7,3
циклопентен	3,0
циклопентадиен	13,4
«тяжелые»	4,5

4) фракция  $C_5$  (пипериленовая) – подвижная жидкость с характерным запахом,  $d=0,65 \text{ г/см}^3$ , состав (% , мас.):

цис-пиперилен	37,7
транс-пиперилен	60,4
изопрен	1,2
2-метилбутен-1	0,4
2-метилбутен-2	0,3

5) ацетон – бесцветная легковоспламеняющаяся жидкость,  $T_{пл} = -95,35 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{кип} = 56,24 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d_{20} = 0,792 \text{ г/см}^3$ ;

6) бутиловый спирт – бесцветная жидкость,  $T_{пл} = -89,53 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{кип} = 117,25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d = 0,8098 \text{ г/см}^3$ ,  $n = 1,39931$ ;

7) толуол – бесцветная горючая жидкость,  $T_{кип} = 110 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d = 0,867 \text{ г/см}^3$ ;

8) алюминий хлористый ( $AlCl_3$ ) – кристаллы от желтого до серого цвета, гигроскопичен,  $T_{пл} = 190 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{возг} = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\rho = 2,44 \text{ г/см}^3$ ;

9) оксид пропилена – подвижная бесцветная жидкость с характерным запахом,  $T_{пл} = -98 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{кип} = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $d = 0,83 \text{ г/см}^3$ ;

10) дистиллированная вода;

11) оксид алюминия – гранулы белого цвета,  $T_{пл} = 2010-2050 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{кип} = 2700 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\rho = 3,5-3,0 \text{ г/см}^3$ .

**Приборы и посуда:**

Водоструйный насос, мешалка электромеханическая, водяная баня, лабораторный автотрансформатор, обратный холодильник с хлоркальциевой трубкой, трехгорлая колба объемом 250 см<sup>3</sup>, колба одногорлая объемом 150 см<sup>3</sup> с пробкой, капельная воронка или шприц, чашка Петри.

### **Порядок работы**

1. Приготовление каталитического комплекса.
2. Синтез нефтеполимерной смолы катионной полимеризацией C<sub>5</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub> фракций жидких продуктов пиролиза.
3. Дезактивация катализатора.
4. Расчет выхода нефтеполимерной смолы.

### ***Методика работы***

#### ***1. Приготовление каталитического комплекса***

Для приготовления каталитического комплекса используют сосуд с герметично закрывающейся пробкой для предотвращения попадания влаги. Оптимальный состав каталитического комплекса следующий:

AlCl<sub>3</sub> : ацетон : бутанол : вода = 1 : 0,45 : 0,45 : 0,1 (мол.).

Предварительно приготовленная смесь промотора, состоящая из ацетона, бутилового спирта и воды, приливается в сосуд, в котором уже содержится толуол и AlCl<sub>3</sub>. Концентрация каталитического комплекса в толуоле составляет 12,5 %, мас.

#### ***2. Синтез нефтеполимерных смол катионной полимеризацией C<sub>5</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub> фракций жидких продуктов пиролиза***

В термостатируемую трехгорлую колбу объемом 250 см<sup>3</sup>, снабженную мешалкой и обратным холодильником, загружается исходное сырье, предварительно осушенное оксидом алюминия. Туда же из капельной воронки или шприцем подается раствор

каталитического комплекса. В зависимости от используемого сырья условия проведения процесса варьируются:

- для смолы, получаемой из фракции жидких продуктов пиролиза С<sub>9</sub>: одностадийный процесс с непрерывной подачей каталитического комплекса, AlCl<sub>3</sub> в количестве 1,0 %, мас. на сырье, при температуре 25 °С и времени реакции 20 мин.;
- для смолы, получаемой из фракции С<sub>10</sub>: одностадийный процесс с введением AlCl<sub>3</sub> в количестве 0,5 %, мас. на сырье, при температуре 20 °С и времени реакции 180 мин.;
- для смолы, полученной сополимеризацией фракций С<sub>5</sub> и С<sub>9</sub>: трехстадийный процесс с дробным введением каталитического комплекса, AlCl<sub>3</sub> в количестве 0,7 %, мас. на сырье, в интервале температур 20-80 °С.

Катализатор вводится в виде 12,5 %, мас. раствора AlCl<sub>3</sub> в толуоле, промотированного смесью ацетона, бутилового спирта и воды.

### ***3. Дезактивация катализатора***

Дезактивация катализатора проводится оксидом пропилена, который вводится непосредственно в реакционную массу.

Температура процесса 70-120°С, мольное соотношение ОП:AlCl<sub>3</sub> = 5:1, что обеспечивает получение НПС с удовлетворительным комплексом свойств.

Содержимое колбы перемешивается 5 минут, после чего непрореагировавшие углеводороды отгоняются под вакуумом. Полученный продукт выгружают в предварительно взвешенную чашку Петри, взвешивают и определяют выход нефтеполимерной смолы.

#### *4. Расчет выхода нефтеполимерной смолы*

Количество образовавшейся НПС ( $m$ ) определяют взвешиванием на лабораторных весах и рассчитывают выход ( $G$ ) в % по формуле:

$$G = \frac{m}{m_1} \cdot 100,$$

где  $m_1$  – масса исходного сырья (фракции жидких продуктов пиролиза  $C_9$ ,  $C_{10}$  или смесь фракций  $C_5$  и  $C_9$ ), взятого для синтеза НПС, г.

### 3 ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Реакцией поликонденсации получают большое количество полимеров.

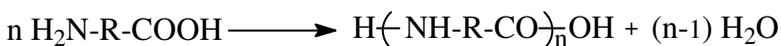
**Поликонденсация** – процесс образования высокомолекулярных соединений, протекающий по механизму замещения и обычно сопровождающийся выделением низкомолекулярных побочных продуктов. Поэтому элементный состав полимера отличается от элементного состава исходных веществ.

В реакциях могут участвовать исходные соединения (мономеры), содержащие две или более функциональные группы, способные при взаимодействии образовывать химическую связь. В каждом акте взаимодействия гибнет 2 реакционных центра.

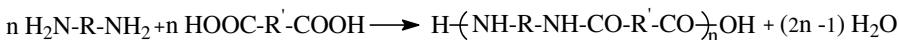
Поликонденсация представляет собой ступенчатый процесс. При поликонденсации молекулы мономера участвуют в составлении цепи макромолекулы с той же вероятностью, как и молекулы других реагентов, т.е. ди-, три-, тетра- и n-меры.

Рост цепи происходит в результате взаимодействия всех олигомерных молекул. Основными реагентами, особенно на глубоких стадиях поликонденсации, являются реакционноспособные олигомеры, взаимодействующие за счет концевых реакционных центров.

Реакция, в которой участвуют однородные молекулы, называется **гомополиконденсацией**. Типичным примером служит поликонденсация аминокислот:



Однако в большинстве случаев поликонденсация протекает с участием разнородных молекул. Такие реакции называют реакциями **гетерополиконденсации**:



Различают обратимую (**равновесную**) и **неравновесную** поликонденсации. Основной характеристикой обратимости является константа равновесия ( $K_p$ ):

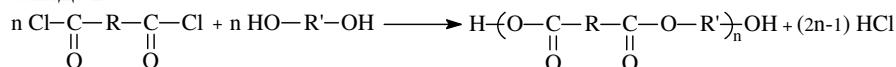
$$K_p = \frac{K_{\text{прям}}}{K_{\text{обратн}}},$$

где  $K_{\text{прям}}$  – константа скорости прямой реакции;  $K_{\text{обратн}}$  – константа скорости обратной реакции.

Для равновесной поликонденсации константа равновесия  $K_p \leq 1000$ , для неравновесной  $K_p > 1000$ .

Примером равновесной поликонденсации является взаимодействие дикарбоновых кислот с гликолями или диаминами с образованием полиэфиров или полиамидов.

Примером неравновесной поликонденсации является взаимодействие хлорангидридов дикарбоновых кислот с бисфенолами или диаминами с образованием полиэфиров или полиамидов:



Для обратимых процессов при малых значениях  $K_p$  получение высокомолекулярных соединений (ВМС) затруднено. Для сдвига равновесия в сторону образования ВМС используют различные приемы:

- удаление образующегося низкомолекулярного побочного продукта из зоны реакции;
- проведение процесса под вакуумом в тонком слое;
- увеличение температуры;
- азеотропная отгонка низкомолекулярных продуктов;
- связывание низкомолекулярных продуктов специальными добавками.

Повысить  $K_p$  при получении того или иного полимера можно заменой одного из исходных веществ на другое. Например, заменяя эфиры дикарбоновых кислот на их хлорангидриды.

В поликонденсационной системе мономеры расходуются довольно быстро после начала реакции, однако увеличение молекулярной массы (ММ) полимера происходит в течение всего процесса. Этим поликонденсация отличается от цепной полимеризации.

В зависимости от **функциональности** исходных мономеров, т.е. от числа реакционноспособных групп в молекуле, а также от их природы, при поликонденсации образуются различные продукты:

- **линейные** полимеры – при поликонденсации бифункциональных соединений;

- **разветвленные** или **сетчатые** полимеры – при поликонденсации соединений, содержащих три- или более функциональные группы.

Важным фактором, определяющим строение и ММ полимера, образующегося при поликонденсации двух разнородных молекул, является соотношение функциональных групп. Если один из мономеров находится в избытке по отношению к другому, то это приводит к снижению ММ.

Степень полимеризации  $P$  образующегося полимера определяется этим избытком и рассчитывается по уравнению:

$$P = \frac{100}{g},$$

где  $g$  – избыток одного из мономеров, % (мольн.).

Эта зависимость молекулярной массы от избытка мономеров носит название **правила неэквивалентности функциональных групп**.

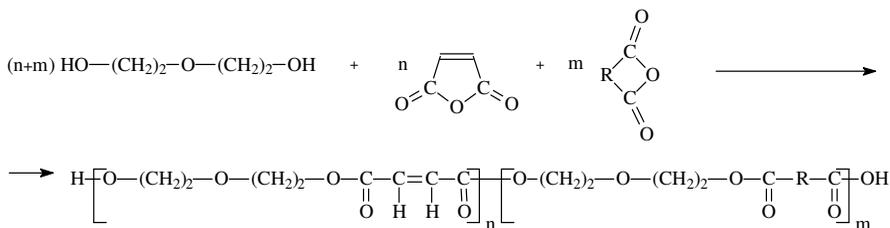
## Лабораторная работа №5

### Получение и отверждение ненасыщенных полиэфирных смол

Производство ненасыщенных полиэфирных смол (НПЭС) во всех промышленно развитых странах непрерывно растет. Это обусловлено наличием сырьевой базы, легкостью переработки НПЭС в изделия и получением на их основе различных материалов с ценными свойствами: полимербетонов, стеклопластиков, мелкосерийных изделий, широко применяемых как в промышленности, так и в быту.

Основным сырьем для получения НПЭС являются гликоли и ангидриды дикарбоновых кислот, в основном малеиновый ангидрид, обладающий ненасыщенностью и придающий полиэфирам способность отверждаться. Кроме того, широко применяются ангидриды насыщенных кислот, звенья которых не принимают участие в процессе отверждения, однако введение их в состав полиэфиров улучшает те или иные свойства продуктов.

Обычно получают ненасыщенные полиэфирные смолы с молекулярной массой 2000-3000, обладающие хорошей растворимостью в винильных мономерях.



Технология получения ненасыщенных полиэфиров заключается в поликонденсации гликолей с карбоновыми кислотами в вакууме или в токе инертного газа, при перемешивании, хорошем отводе конденсационной воды и возврате гликоля в реакционный аппарат. Процесс контролируют по кислотному числу, которое должно быть в пределах 35-45 мг КОН/г. Образовавшийся полиэфир используют для приготовления привитых и структурированных сополимеров с винильными мономерами.

**Цель работы:** синтезировать ненасыщенный полиэфир взаимодействием диэтиленгликоля с малеиновым и фталевым ангидридами и получить на его основе литое изделие путем сополимеризации со стиролом.

**Реактивы:**

1) диэтиленгликоль –  $T_{\text{кип.}} = 245 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $n_D^{20} = 1,4472$ ;  $d_4^{20} = 1,1161 \text{ г/см}^3$ ;

2) малеиновый ангидрид –  $T_{\text{кип.}} = 202 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $d_4^{20} = 1,480 \text{ г/см}^3$ ;

3) фталевый ангидрид –  $T_{\text{пл.}} = 130,8 \text{ }^\circ\text{C}$  (возгонкой);  $T_{\text{кип.}} = 284,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ;

4) стирол –  $T_{\text{кип.}} = 145,2 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $n_D^{20} = 1,5469$ ;  $d_4^{20} = 0,906 \text{ г/см}^3$ ;

5) пероксид бензоила –  $T_{\text{пл.}} = 106-107 \text{ }^\circ\text{C}$  (с разложением);  $d_4^{20} = 1,3340 \text{ г/см}^3$ ;

6) диметиланилин –  $T_{\text{кип.}} = 194,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $n_D^{20} = 1,5582$ ;  $d_4^{20} = 0,9557 \text{ г/см}^3$ ;

7) ацетон –  $T_{\text{кип.}} = 56,24 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $n_D^{20} = 1,3558$ ;  $d_4^{20} = 0,7908 \text{ г/см}^3$ ;

8) 0,1 N раствор КОН;

9) фенолфталеин – 1%-ный раствор в этаноле.

**Приборы и оборудование:** четырехгорлая колба емкостью  $100 \text{ см}^3$ ; прямой холодильник; мешалка с гидравлическим затвором; моторчик с ЛАТРОм; ловушка Дина-Старка; термометр; пипетки; мерный цилиндр на  $50 \text{ см}^3$ ; конические колбы с

пришлифованными пробками; баллон или камера с инертным газом; аппарат Сокслета.

### **Порядок выполнения работы**

1. Синтез ненасыщенного полиэфира с контролем в ходе процесса значения кислотного числа.

2. Расчет молекулярной массы полученного ненасыщенного полиэфира.

3. Изготовление литого изделия на основе ненасыщенного полиэфира и стирола.

4. Определение времени гелеобразования и степени отверждения сополимера.

### *Методика работы*

### ***СИНТЕЗ НЕНАСЫЩЕННОГО ПОЛИЭФИРА***

В четырехгорлую колбу (рис. 4) загружают диэтиленгликоль, малеиновый и фталевый ангидриды, и смесь медленно нагревают до 160 °С в течение 1-2 часа. Затем за 1,5-2 часа температуру повышают до 200 °С. После этого каждый час отбирают пробы (0,3-0,5 г), в которых определяют кислотное число, молекулярную массу и количество выделившейся воды в ловушке. Поликонденсацию заканчивают, когда кислотное число достигнет значения 35-45 мг КОН/г. После этого смесь охлаждают до 90-100 °С, вводят 0,02 % гидрохинона и перемешивают до его полного растворения. Строят зависимость изменения кислотного числа от времени поликонденсации.

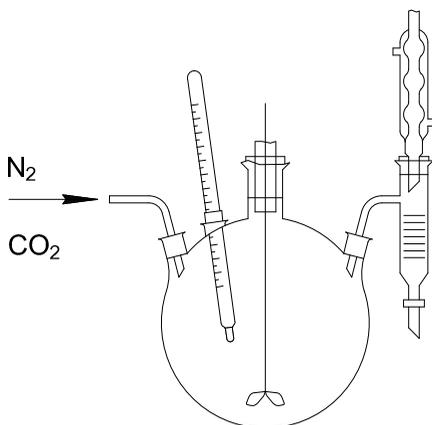


Рис.4. Прибор для получения ненасыщенного полиэфира

**Расчет количества исходных компонентов:**

Реагенты	Рецептура		
	1	2	3
	моль/г	моль/г	моль/г
Диэтиленгликоль	0,37 (38,1)	0,37 (38,1)	0,18 (19,1)
Малеиновый ангидрид	0,22 (21,85)	0,17 (16,31)	0,22 (21,85)
Фталевый ангидрид	0,11 (16,15)	0,25 (36,70)	0,11 (16,15)

**Определение кислотного числа**

В коническую колбу помещают 0,3-0,5 г пробы реакционной смеси, взвешенной с точностью до 0,0002 г, добавляют 15-20 см<sup>3</sup> ацетона и титруют 0,1 N раствором КОН в присутствии фенолфталеина до появления розовой окраски. Анализируют две пробы, параллельно проводят контрольный опыт с тем же количеством растворителя.

Кислотное число характеризуется количеством КОН (в мг), которое необходимо для нейтрализации карбоксильных групп, содержащихся в 1 г анализируемого вещества.

Кислотное число (КЧ) рассчитывают по формуле:

$$KЧ = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,00561}{g} \cdot 1000,$$

где  $V_1$  – объем 0,1 N раствора щелочи, израсходованного на титрование рабочей пробы,  $\text{см}^3$ ;  $V_2$  – объем 0,1 N раствора щелочи, израсходованного на титрование контрольной пробы,  $\text{см}^3$ ; F – поправочный коэффициент 0,1 N раствора щелочи; 0,00561 – титр 0,1 N раствора щелочи КОН,  $\text{г}/\text{см}^3$ ; g – навеска вещества.

**Начальное кислотное число реакционной смеси** рассчитывается по формуле:

$$KЧ_{\text{теор.}} = \frac{2 \cdot 56,11}{MM_{\Sigma}} \cdot 1000,$$

где  $MM_{\Sigma}$  - суммарная молекулярная масса реакционной смеси, для рецептуры №1 она равна:

$$MM_{\Sigma} = 104 \cdot 1,1 + 98 \cdot 0,67 + 148 \cdot 0,33 = 228,9,$$

где 104, 98 и 148 – молекулярные массы диэтиленгликоля, малеинового и фталевого ангидридов, соответственно.

**Молекулярную массу полиэфира** рассчитывают по кислотному числу:

$$MM = \frac{56,11 \cdot 1000}{KЧ}.$$

### ***ИЗГОТОВЛЕНИЕ ЛИТОГО ИЗДЕЛИЯ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА НЕНАСЫЩЕННОГО ПОЛИЭФИРА СО СТИРОЛОМ***

Для отверждения применяют 35 % стирола, 1 % пероксида бензоила, 0,01 % диметиланилина. Все количество необходи-

мого стирола разделяется на 3 части: для растворения полиэфира (70 %), инициатора (15 %) и ускорителя (15 %).

В реакционную колбу, содержащую полученный продукт, загружают 70 % от рассчитанного для отверждения количества стирола, и содержимое колбы перемешивают до полного растворения полиэфира в мономере. В фарфоровую чашку выливают раствор полиэфира и раствор инициатора – пероксида бензоила в стироле (15 %). К хорошо перемешанной смеси добавляют растворенный в стироле (15 %) ускоритель – диметиланилин и после тщательного перемешивания смесь выливают в формы, обработанные раствором кремнийорганического вещества и высушенные при 100 °С. В процессе отверждения оценивают время начала гелеобразования смолы. Для этого в отверждаемую массу опускают стеклянную палочку и затем поднимают ее. За начало гелеобразования принимают время, прошедшее от начала отверждения до момента, когда реакционная масса перестает стекать с палочки каплями и начинает тянуться в виде нити.

Отверждение приводят сначала при комнатной температуре, если образцы не отверждаются, то их помещают в термостат и отверждают при 40-50 °С. Затем определяют ударную вязкость и твердость по Бриннелю полученных материалов.

### ***Определение степени отверждения полиэфирной смолы***

Метод заключается в количественном определении золь-фракции, не связанной в трехмерную полимерную сетку.

4 навески отвержденного полиэфира в количестве 1 г, взвешенные с точностью до 0,0001 г, помещают в пакеты из фильтровальной бумаги, промаркированные простым карандашом, снова взвешивают на аналитических весах и помещают в эксикатор – аппарат Сокслета. В качестве экстрагента используют ацетон. Экстракцию ведут в течение 6 часов, после чего

эксикатор охлаждают, пакеты с навесками извлекают из эксикатора, высушивают при 30-40 °С 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 %) вычисляют по формуле:

$$ЗФ = \left( \frac{G_0 - G_{п}}{a} \right) \cdot 100,$$

где  $G_0$  – масса пакета с навеской до экстракции, г;  $G_{п}$  – масса пакета с навеской после экстракции, г;  $a$  – навеска образца отвержденного полиэфира.

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

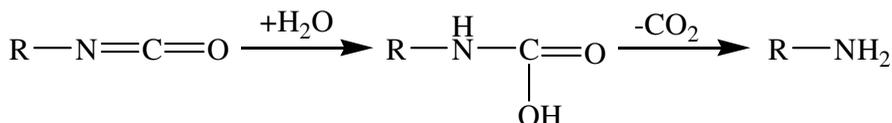
## **Лабораторная работа 6**

### **Получение сложного олигоэфирдиола и жесткого пенополиуретана на его основе**

Сложные полиэфиры, получаемые взаимодействием дикарбоновых кислот с двухатомными или трехатомными спиртами используют в основном для получения полиуретанов.

Одним из наиболее удобных методов получения полиэфиров является взаимодействие компонентов в отсутствие растворителя. Кислоту и спирт берут в таком соотношении, чтобы прореагировали почти все карбоксильные группы, а гидроксильные были в избытке, обеспечивающем необходимую молекулярную массу. Разветвленные полиэфиры, получаемые на основе глицерина, обычно имеют меньшую молекулярную мас-

су и большее гидроксильное число, чем линейные полиэфиры. Они используются в основном для получения жестких пенополиуретанов путем взаимодействия с диизоцианатами в присутствии воды и катализаторов. Вспенивающим агентом служит диоксид углерода, выделяющийся в результате взаимодействия изоцианатов с водой:



**Цель работы:** получение разветвленного сложного полиэфира и приготовление на его основе жесткого пенопласта.

**Реактивы:**

1) глицерин –  $T_{\text{кип.}} = 182 \text{ }^\circ\text{C}$  (14 мм рт.ст.);  $n_D^{20} = 1,4740$ ;  $d_4^{20} = 1,2604 \text{ г/см}^3$ ;

2) адипиновая кислота –  $T_{\text{пл.}} = 152\text{-}153 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $T_{\text{кип.}} = 265 \text{ }^\circ\text{C}$  (100 мм рт.ст.);  $d_4^{20} = 1,360 \text{ г/см}^3$ ;

3) фталевый ангидрид –  $T_{\text{пл.}} = 130,8 \text{ }^\circ\text{C}$  (с возгонкой);  $T_{\text{кип.}} = 284,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ;

4) 2,4-толуилендиизоцианат (ТДИ) –  $T_{\text{кип.}} = 121 \text{ }^\circ\text{C}$  (10 мм рт.ст.);  $n_D^{20} = 1,5678$ ;  $d_4^{20} = 1,218 \text{ г/см}^3$ ;

5) 0,1 N раствор KOH;

6) 1 %-ный спиртовой раствор фенолфталеина.

**Приборы и оборудование:** колба круглодонная трехгорлая емкостью  $150 \text{ см}^3$ ; механическая мешалка; гидравлический затвор; лабораторный трансформатор; термометр; обратный холодильник; насадка Дина-Старка; масляная баня; фарфоровые стаканы; шпатель; конические колбы емкостью  $150 \text{ см}^3$ ; цилиндр мерный.

**Порядок выполнения работы**

1. Синтез сложного полиэфира взаимодействием глицерина с адипиновой кислотой и фталевым ангидридом с контро-

лем в ходе реакции кислотных чисел до достижения кислотного числа 140-160 мг КОН/ г продукта.

## 2. Получение жесткого пенопласта.

### *Методика работы*

#### **ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЖНОГО ПОЛИЭФИРА**

В трехгорлую колбу загружают глицерин, адипиновую кислоту, фталевый ангидрид и нагревают на масляной бане до расплавления. Затем включают мешалку, присоединяют обратный холодильник и доводят температуру реакционной смеси до 160 °С, постепенно поднимая ее до 180 °С.

Пробы отбирают через каждый час. Реакцию ведут до достижения кислотного числа полиэфира 140-160 мг КОН/ г продукта.

#### **ПОЛУЧЕНИЕ ПЕНОПЛАСТА**

Полиэфир и 2,4-толуилендиизоцианат взвешивают в фарфоровом стакане и перемешивают шпателем до появления желто-белого окрашивания реакционной массы и начала выделения пузырьков углекислого газа. После этого массу переносят в форму и выдерживают в ней не менее суток для полного вспенивания и отверждения, либо нагревают в термощкафу при 70-90 °С в течение 2 часов.

#### *Расчет количества исходных реагентов*

Наименование	Количество, моль	Количество, г
Глицерин	0,19	17,5
Адипиновая кислота	0,125	18,25
Фталевый ангидрид	0,25	37,0

Количество 2,4-толуилendiизоцианата, необходимое для получения пенопласта из расчета на 50 г полиэфира, рассчитывают по формуле:

$$m_{\text{ди}} = \frac{1,554 \cdot \text{КЧ} \cdot 50}{1000},$$

где КЧ – кислотное число применяемого полиэфира; 1,554 – коэффициент пересчета.

Диизоцианат берут в удвоенном количестве от рассчитанного.

Примечание: методику определения кислотного числа см. в работе 5.

## 4 ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ

Одним из перспективных способов получения полимеров является химическая модификация. Химическую модификацию полимеров проводят, используя различные химические реакции.

### 4.1 Классификации химических реакций полимеров и каучуков

Практическая важность изучения химических реакций полимеров, обуславливается двумя причинами.

Во-первых, химические превращения полимеров можно использовать для целенаправленного изменения в широких пределах их свойств. Благодаря химической модификации промышленных полимеров можно получать новые ценные продукты.

Во-вторых, химическая активность полимеров по отношению к окислителям (кислород, воздуха, озон, кислоты и т.д.), действию тепла, света и другим внешним факторам вызывает необходимость изучения их устойчивости по отношению к указанным негативным воздействиям. Вводя в полимеры стабилизаторы или модификаторы можно подавлять нежелательные химические реакции полимеров и тем самым значительно увеличивать их срок эксплуатации.

Следует отметить, что строгой научной классификации химических реакций полимеров, в том числе и каучуков (имеющих свои особенности), пока не создано. Авторитетные источники и авторы используют различные классификации. Реакции полимеров предлагается подразделять на полимераналогичные, внутримолекулярные, межмолекулярные, реакции деструкции, реакции сшивания, макромолекулярные реакции и др. Причем в одни и те же термины вкладывается порой разное понятие. Так,

одни авторы давая определение «полимераналогичным превращениям» (реакциям), оперируют понятием «степень полимеризации», а другие – оперируют понятиями «молекулярная масса», «длина цепи», «длина и строение скелета основной цепи», «функциональная группа» и т.д. Понятно, что одна и та же химическая реакция полимера в зависимости от используемых терминов и их наполнения авторами может быть как отнесена к «полимераналогичным превращениям», так и не отнесена. Например, при циклизации каучука молекулярная масса не меняется, а степень полимеризации значительно уменьшается. Следует также отметить, что разные авторы вкладывают различный смысл в термины «скелет (иногда «хребет») основной цепи», «строение основной цепи» и т.д. Совершенно не случайно четкое определение этих терминов отсутствуют в таких авторитетных источниках как «Энциклопедия полимеров», «Краткая химическая энциклопедия», «Химия. Большой энциклопедический словарь» и др. Как не странно, в предметных указателях этих основных источников отсутствует определение термина «макромолекулярные реакции», тогда как в списке используемой литературы значится книга под этим названием. Осложняет задачу классификации химических реакций полимеров и их неоднозначная номенклатура. В настоящее время используется как рациональная, так и систематическая номенклатура, рекомендованная ИЮПАК в 1983 г.

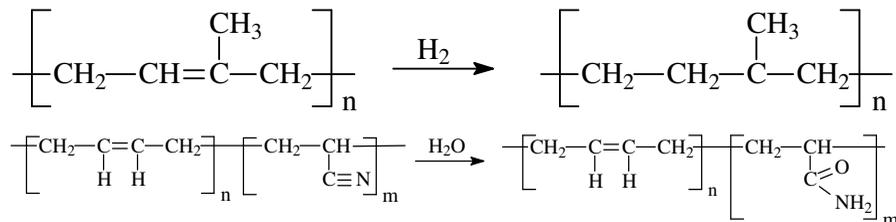
Особые осложнения вызывает классификация химических реакций высоконасыщенных каучуков на основе 1,4-диенов, содержащих двойную С=C-связь в основной цепи. В виду высокой реакционной способности С=C-связей именно они в первую очередь вступают в химические реакции. При этом может изменяться как строение основной цепи, так и степень полимеризации. Затруднительно также отнести к какой-либо из существующих на сегодняшний день классификаций реакций полимеров цис-транс-изомеризацию 1,4-полидиенов.

Осознавая, что дать точную научную классификацию химических реакций полимеров в настоящее время не представляется возможным, авторы за основу взяли классификацию химических превращений высокомолекулярных соединений, предложенную П.А. Кирпичниковым, Л.А. Аверко-Антонович и Ю.О. Аверко-Антоновичем в их классическом учебнике «Химия и технология синтетического каучука» (Л.: Химия, 1987. – 3-е перераб. изд.).

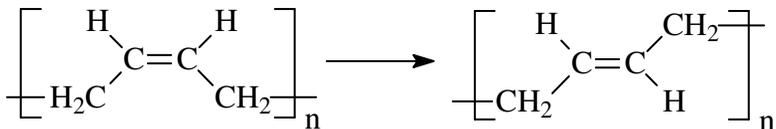
Химические реакции каучуков в самом общем виде можно разделить на две большие группы:

1. реакции, протекающие без изменения степени полимеризации;
2. реакции, протекающие с изменением степени полимеризации.

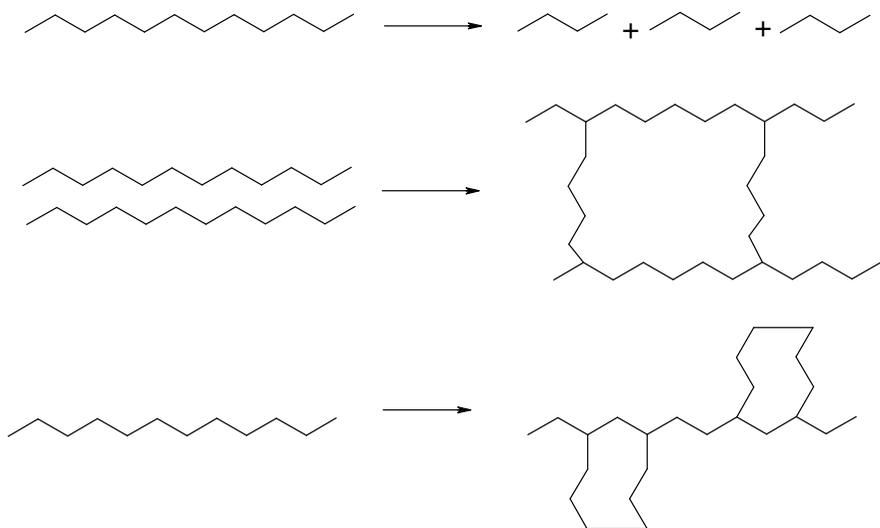
В первом случае каждое звено макромолекулы выступает в реакциях как самостоятельная химическая единица. По традиции назовем эти реакции **полимераналогичными превращениями** (заметим, что при этом не использовались термины «молекулярная масса», «длина цепи», «длина и строение скелета основной цепи», «функциональная группа» и т.д.). Например, к этим реакциям относятся присоединение водорода к двойной С=С-связи 1,4-цис-полиизопрена или гидролиз нитрильных групп -C≡N бутадиеннитрильного каучука:



Цис-транс-изомеризация также относится к реакциям первой группы, так как при этом степень полимеризации не изменяется:



Во втором случае вся макромолекула выступает как единое целое. По традиции назовем эти реакции макромолекулярными. К этим реакциям относятся реакции деструкции, сшивания и циклизации макромолекул полимера:



Особенностью химических реакций полимеров является то, что при взаимодействии макромолекулы с низкомолекулярным реагентом всегда протекают побочные реакции, причем как реакции без изменения степени полимеризации, так и реакции с изменением степени полимеризации. Все вышеперечисленные факторы делают любую известную на сегодняшний день классификацию химических реакций полимеров условной.

## 4.2 Особенности химических реакций полимеров

Химические реакции полимеров в принципе не отличаются от химических реакций их низкомолекулярных аналогов. Реакционная способность функциональных групп полимеров, в соответствии с допущением Флори, не зависит от длины цепи, с которой эта группа связана. Однако длинноцепочечная структура макромолекул обуславливает ряд специфических особенностей. Для полимеров характерно взаимодействие соседних звеньев, конфигурационные, конформационные, электростатические и межмолекулярные эффекты, отличие среды внутри полимерного клубка в разбавленных растворах. По указанным причинам реакционная способность функциональных групп макромолекул и их низкомолекулярных аналогов в общем случае различается. Выделим ряд эффектов, которые влияют на протекание химических реакций полимеров.

Эффект цепи заключается в увеличении или уменьшении реакционной способности полимерного звена по сравнению с низкомолекулярными аналогами. Например, эффект цепи в 1,4-полидиенах выражается в делокализации  $\pi$ -электронов, вследствие чего активность двойной связи уменьшается по отношению к электрофильным реагентам.

Надмолекулярный эффект обусловлен уменьшением доступности функциональных групп. Например, при хлорировании полиэтилена в растворе (концентрация 0,1 % мас.) при температуре до 115 °С вследствие образования ассоциатов макромолекул получается два продукта с разным содержанием хлора. Макромолекулы, которые оказались внутри ассоциата содержат 3-8 % хлора, а макромолекулы с поверхности ассоциата – 15-30 % хлора. При увеличении температуры до 130 °С ассоциаты распадаются, хлор равномерно распределяется между макромолекулярными клубками, и в результате хлорирования получается один продукт. (Не следует забывать о том, что внутренние

части макромолекулярного клубка менее доступны для реагента).

Эффект соседних звеньев (или «эффект соседа») заключается в изменении реакционной способности функциональных групп макромолекулы вследствие изменения химической природы соседних звеньев.

Конфигурационный эффект вызван различиями в реакционной способности макромолекул различной конфигурации. Например, цис- и транс-полидиены реагируют с низкомолекулярными реагентами с различной скоростью.

Электростатический эффект проявляется в уменьшении степени ионизации полиионов по сравнению с низкомолекулярными аналогами и в изменении электростатического притяжения или отталкивания низкомолекулярного иона при изменении степени ионизации.

Концентрационный эффект в разбавленных растворах вызван неравномерностью распределения молекул растворителя и низкомолекулярного агента между макромолекулярными клубками и остальной частью раствора вследствие избирательной сорбции и сольватации. В концентрированных растворах каучуков реакции протекают медленнее и с меньшей конверсией, чем в разбавленных. Например, реакция 1,4-циклополиизопрена с тиобензойной кислотой в растворах с концентрацией каучука до 0,3 % протекает с конверсией C=C-связей до 60 %, а в растворах с концентрацией выше 1% конверсия уменьшается до 38 %.

Для увеличения скорости реакции и глубины превращения все эти эффекты необходимо учитывать при проведении реакций полимеров с низкомолекулярными реагентами.

## Лабораторная работа №7

### Получение триацетата целлюлозы гомогенным способом и изготовление из него пленки методом полива

Производство ацетатов целлюлозы получило значительное развитие с начала 30-х годов XX века. Ацетаты целлюлозы получают взаимодействием уксусного ангидрида с целлюлозой в присутствии в качестве катализатора серной или хлорной кислот:

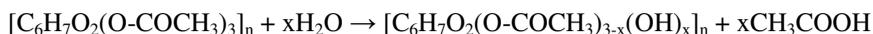


Продукт исчерпывающего ацетилирования целлюлозы (в котором все 3 гидроксильные группы гликозидного остатка ацетилированы) получил название «триацетат целлюлозы» или «первичный ацетат целлюлозы»:



Этот полимер используют при производстве волокна.

Частичным омылением первичного ацетата целлюлозы получают вторичный ацетат целлюлозы, содержащей в среднем 2,2-2,5 ацетатные группы в каждом гликозидном фрагменте:



Вторичный ацетат целлюлозы представляет большой промышленный интерес, поскольку на его основе получают безопасную негорючую кинопленку, различные литьевые изделия и волокна.

В промышленности триацетат целлюлозы получают гетерогенным и гомогенным способами. При гетерогенном ацетилировании в качестве разбавителей обычно применяют неполяр-

ные жидкости (бензол, ксилол, толуол,  $\text{CCl}_4$ ). В этом случае ацелирование начинается и заканчивается в гетерогенной среде. При гомогенном ацелировании применяют растворитель триацетата целлюлозы (уксусная кислота, метиленхлорид), и реакция, начинающаяся в гетерогенной среде, заканчивается в гомогенной среде. В производственных условиях гомогенное ацелирование применяют значительно шире, особенно в тех случаях, когда конечный продукт – частично омыленный триацетат целлюлозы.

**Цель работы:** получение триацетата целлюлозы гомогенным способом, определение выхода полимера и получение пленки поливом из раствора.

**Реактивы:**

1) очищенная хлопковая целлюлоза – белый волокнистый материал; не растворима в воде и органических растворителях,  $d = 1,54 \text{ г/см}^3$ ; степень полимеризации – 10-14 тыс;

2) ледяная уксусная кислота –  $T_{\text{пл.}} = 16,75 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $T_{\text{кип.}} = 118,1 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $n_D^{20} = 1,3730$ ;  $d_4^{20} = 1,0492 \text{ г/см}^3$ ;  $K = 1,75 \cdot 10^{-5} (25 \text{ }^\circ\text{C})$ ;

3) серная кислота –  $T_{\text{пл.}} = 10,3 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $T_{\text{кип.}} = 296,2 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $d_4^{20} = 1,9203 \text{ г/см}^3$ ;

4) уксусный ангидрид –  $T_{\text{пл.}} = -73,1 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $T_{\text{кип.}} = 139,9 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $n_D^{20} = 1,3904$ ;  $d_{20}^{20} = 1,083 \text{ г/см}^3$ ;

5) метиленхлорид (дихлорметан) –  $T_{\text{пл.}} = -96,7 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $T_{\text{кип.}} = 40,1 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $n_D^{20} = 1,4244$ ;  $d_4^{20} = 1,336 \text{ г/см}^3$ ;

6) бутанол –  $T_{\text{пл.}} = -89,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $T_{\text{кип.}} = 117,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $n_D^{20} = 1,3993$ ;  $d_4^{20} = 0,8098 \text{ г/см}^3$ ;

7) трикрезилфосфат –  $T_{\text{кип.}} = 191 \text{ }^\circ\text{C}$  (10-11 мм. рт. ст.);  $d_4^{20} = 1,115 \text{ г/см}^3$ ;

8) диметилфталат –  $T_{\text{кип.}} = 88,2 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $n_D^{20} = 1,525$ ;  $d_4^{20} = 1,1905 \text{ г/см}^3$ ;

9) лакмусовая бумага.

**Приборы и посуда:** трехгорлая колба объемом  $150 \text{ см}^3$ , мешалка с затвором, капельная воронка, воронка Бюхнера, ста-

кан вместимостью 1,5-2,0 дм<sup>3</sup>; термометр; баня водяная; сушильный шкаф.

### **Порядок работы**

1. Синтез триацетата целлюлозы.
2. Выделение триацетата целлюлозы.
3. Сушка полимера.
4. Определение выхода полимера.
5. Приготовление раствора триацетата целлюлозы.
6. Получение пленки триацетата целлюлозы.

### ***Методика работы***

В трехгорлую колбу, установленную на водяной бане (температура бани 0 °С) и снабженную мешалкой с затвором, термометром и капельной воронкой вводят вату или измельченную фильтровальную бумагу и из капельной воронки прикапывают при перемешивании охлажденную смесь ледяной уксусной кислоты, уксусного ангидрида и концентрированной серной кислоты. Скорость введения этой смеси регулируют таким образом, чтобы температура реакционной массы не превышала 35°С.

Реакция заканчивается через 3,5-4,0 часа образованием густого сиропа. Этот сироп медленно выливают в стакан с водой (примерно 1 л) при энергичном перемешивании мешалкой.

Полученный триацетат целлюлозы промывают водой от кислот методом декантации до нейтрального рН (с помощью лакмусовой бумаги). Затем его отфильтровывают на воронке Бюхнера и сушат в сушильном шкафу при 55-60 °С.

Высушенный триацетат целлюлозы помещают в трехгорлую колбу и заливают бутанолом, перемешивая стеклянной палочкой. Затем в капельную воронку заливают метилхлорид и медленно прикапывают его в реакционный сосуд, перемешивают и тоже через воронку вливают смесь пластификаторов (трирезилфосфат и диметилфталат). После перемешивания триаце-

тат целлюлозы для полного его растворения выдерживают в тщательно закрытом сосуде при комнатной температуре в течение 4-6 часов. Если этого не произойдет, то подогревают до 30-35 °С на водяной бане, соединив свободный тубус с обратным холодильником.

Раствор ацетата целлюлозы выливают в кювету. После высушивания пленку снимают и определяют предел прочности при разрыве и относительное удлинение.

### *Расчет количества реагентов*

Для модификации берется  $n_1 = 0,00463$  моль (в пересчете на молекулярную массу элементарного звена  $MM_1$ ) целлюлозы или в граммах ( $m_1$ ):

$$m_1 = n_1 \cdot MM_1 = 0,00463 \cdot 162 = 0,75 \text{ г.}$$

Количество уксусной кислоты ( $m_2$ ) составляет 800 % от массы целлюлозы:

$$m_2 = m_1 \cdot 800 / 100 = 0,75 \cdot 800 / 100 = 6,0 \text{ г}$$

или:

$$V_2 = m_2 / d_2 = 6,0 / 1,0492 = 5,72 \text{ см}^3,$$

где  $V_2$  – количество уксусной кислоты, мл;  $d_2$  – плотность уксусной кислоты, г/см<sup>3</sup>.

Количество серной кислоты ( $m_3$ ) составляет 24,5 % от массы целлюлозы:

$$m_3 = m_1 \cdot 24,5 / 100 = 0,75 \cdot 24,5 / 100 = 0,18 \text{ г}$$

или:

$$V_3 = m_3 / d_3 = 0,18 / 1,92 = 0,09 \text{ см}^3,$$

где  $V_3$  – количество серной кислоты, мл;  $d_3$  – плотность серной кислоты, г/см<sup>3</sup>.

Количество уксусного ангидрида ( $m_4$ ) составляет 600 % от массы целлюлозы:

$$m_4 = m_1 \cdot 600 / 100 = 0,75 \cdot 600 / 100 = 4,5 \text{ г}$$

или:

$$V_4 = m_4 / d_4 = 4,5 / 1,083 = 4,2 \text{ мл},$$

где  $V_4$  – количество уксусного ангидрида,  $\text{см}^3$ ;  $d_4$  – плотность уксусного ангидрида,  $\text{г}/\text{см}^3$ .

Количество метиленхлорида ( $m_5$ ) составляет 1500 % от массы триацетата целлюлозы ( $m_{\text{тац}}$ ):

$$m_5 = m_{\text{тац}} \cdot 1500 / 100, \text{ г}$$

или:

$$V_5 = m_5 / d_5, \text{ см}^3,$$

где  $V_5$  – количество метиленхлорида,  $\text{см}^3$ ;  $d_5$  – плотность метиленхлорида,  $\text{г}/\text{см}^3$ .

Количество бутанола ( $m_6$ ) составляет 125 % от массы триацетата целлюлозы:

$$m_6 = m_{\text{тац}} \cdot 125 / 100, \text{ г}$$

или:

$$V_6 = m_6 / d_6, \text{ см}^3,$$

где  $V_6$  – количество бутанола, мл;  $d_6$  – плотность бутанола,  $\text{г}/\text{см}^3$ .

Количество трикрезилфосфата ( $m_7$ ) составляет 18 % от массы триацетата целлюлозы:

$$m_7 = m_{\text{тац}} \cdot 18 / 100, \text{ г}$$

или:

$$V_7 = m_7 / d_7, \text{ см}^3,$$

где  $V_7$  – количество трикрезилфосфата,  $\text{см}^3$ ;  $d_7$  – плотность трикрезилфосфата,  $\text{г}/\text{см}^3$ .

Количество диметилфталата ( $m_8$ ) составляет 18 % от массы триацетата целлюлозы:

$$m_8 = m_{\text{тац}} \cdot 18 / 100, \text{ г}$$

или:

$$V_8 = m_8 / d_8, \text{ см}^3,$$

где  $V_8$  – количество диметилфталата,  $\text{см}^3$ ;  $d_8$  – плотность диметилфталата,  $\text{г}/\text{см}^3$ .

## *Расчет выхода триацетата целлюлозы*

Массу образовавшегося триацетата целлюлозы ( $m_{\text{тац}}$ ) определяют взвешиванием на лабораторных весах и рассчитывают выход полимера (G) в % по формуле:

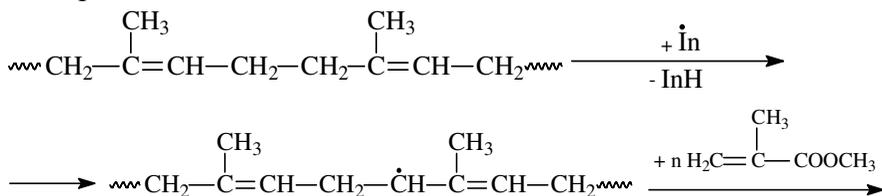
$$G = \frac{m_{\text{тац}}}{m_1 \cdot 1,777} \cdot 100,$$

где 1,777 – коэффициент пересчета, учитывающий введенные ацетатные группы.

## **Лабораторная работа №8**

### **Получение привитого сополимера натурального каучука с полиметилметакрилатом**

Процесс привитой сополимеризации используется для придания новых свойств малополярным каучукам. Практическое применение получил процесс получения привитых сополимеров натурального каучука (НК) и производных метакриловой кислоты. Сополимеризация может протекать в растворе, в массе каучука, набухшего в мономере и в латексе. Начальной стадией процесса является создание активных центров на макромолекулах каучука путем его обработки пероксидом. В дальнейшем активные центры инициируют процесс полимеризации метилметакрилата:





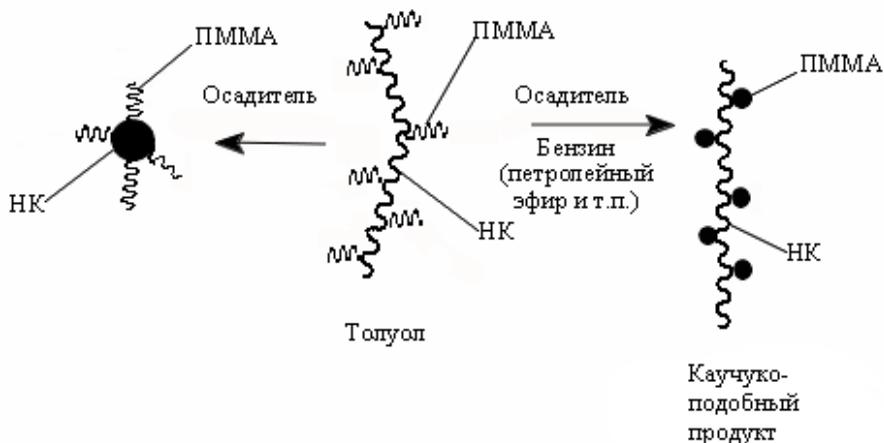


Рис.5. Возможные структуры сополимера

**Цель работы:** получение привитого сополимера НК с ПММА методом передачи цепи и исследование его свойств.

**Реактивы:**

1) натуральный каучук – эластичный продукт от светло-коричневого до темно-коричневого цвета. Молекулярная масса 800-1500 тыс.; плотность 0,91-0,92 г/см<sup>3</sup>;  $T_{ст} = -72\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $T_{кр} = -25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;

2) толуол –  $T_{пл.} = -95\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $T_{кип.} = 110,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $n_D^{20} = 1,44969$ ;  $d_4^{20} = 0,8669\text{ г/см}^3$ ;

3) метилметакрилат –  $T_{пл.} = -48,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $T_{кип.} = 100,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $n_D^{20} = 1,4146$ ;  $d_4^{20} = 0,9430\text{ г/см}^3$ ;

4) пероксид бензоила –  $T_{пл.} = 106-107\text{ }^{\circ}\text{C}$  (разложение со вспышкой);  $T_{кип} = 40,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $d_4^{20} = 1,3340\text{ г/см}^3$ ,  $T_{1/2} = 10\text{ ч}$  ( $73\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),  $T_{1/2} = 1\text{ ч}$  ( $91\text{ }^{\circ}\text{C}$ );

5) этанол –  $T_{пл.} = -114,15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $T_{кип.} = 78,39\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $n_D^{20} = 1,3611$ ;  $d_4^{20} = 0,79356\text{ г/см}^3$ ;

6) ацетон –  $T_{пл.} = -95,35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $T_{кип.} = 56,24\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $n_D^{20} = 1,3558$ ;  $d_4^{20} = 0,7908\text{ г/см}^3$ ;

7) бензин – смесь углеводородов различного строения, преимущественно C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>; T<sub>кип.</sub> = 35-195 °C; d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,700-0,780 г/см<sup>3</sup>.

**Приборы и посуда:** мешалка электромеханическая, водяная баня, лабораторный автотрансформатор, обратный холодильник с хлоркальциевой трубкой, трехгорлая колба объемом 150 см<sup>3</sup>, колба одногорлая объемом 150 см<sup>3</sup>, цилиндр мерный на 100 см<sup>3</sup>, чашка Петри (2 шт.).

### **Порядок работы**

1. Получение привитого сополимера НК с ПММА.
2. Отделение привитого сополимера от гомополимеров НК и ПММА методом высаживания и последовательного растворения.
3. Получение раствора привитого сополимера НК с ПММА в толуоле.
4. Получение каучукоподобного продукта или жесткого полимера в зависимости от выбранного осадителя.
5. Расчет выхода привитого сополимера НК с ПММА.

### ***Методика работы***

В трехгорлую колбу-реактор наливают 4 % -ный раствор каучука в толуоле, метилметакрилат и насыпают пероксид бензоила. Пускают ток инертного газа, включают мешалку и перемешивают смесь в течение 20 мин. Затем реакционный раствор нагревают на водяной бане при 98-100 °C в течение 1,5 часов, не прекращая перемешивания и подачи инертного газа.

По окончании реакции отключают ток инертного газа, разбирают прибор и переливают реакцию смесь в колбу с 60 мл этанола. Отмечают, что при этом происходит. Осадку дают отстояться 10-15 мин, растворитель сливают в специальную банку для слива отработанных реактивов, а осадок промывают 25-30 см<sup>3</sup> этанола. Для предотвращения высаживания полимера

в виде плотного осадка (что может затруднить отделение гомополимеров) реакционную смесь следует прибавлять к этанолу небольшими порциями при перемешивании. В случае образования комка полимерную массу снова растворяют в небольшом количестве толуола при нагревании и вторично осаждают этанолом, осторожно приливая раствор полимера к осадителю при перемешивании стеклянной палочкой. Собирают прибор и последовательно экстрагируют гомополимеры из их смеси с привитым сополимером.

К смеси полимеров приливают  $60 \text{ см}^3$  ацетона и нагревают до кипения с обратным холодильником. Реакционную смесь кипятят в течение 15 мин. Образовавшийся раствор отделяют от осадка и сливают в банку для слива. К оставшейся смеси полимера приливают  $60 \text{ см}^3$  бензина и в течение 30 мин. нагревают до кипения с обратным холодильником. Образовавшийся раствор отделяют от осадка и сливают в банку для слива.

К оставшейся смеси приливают 15 мл толуола и растворяют ее при нагревании. Затем в чашку Петри с  $20 \text{ см}^3$  этанола постепенно выливают половину раствора; другую половину выливают в чашку Петри с  $20 \text{ см}^3$  бензина. Следят за происходящим. Полимеры выделяют испарением растворителя под тягой. Сопоставляют физико-механические свойства (эластичность) полученных образцов.

### *Расчет количества реагентов*

Количество НК ( $m_1$ ) в граммах в  $25 \text{ см}^3$  4 %-ного раствора составляет:

$$m_1 = 4 \cdot 25 / 100 = 1 \text{ г.}$$

Количество метилметакрилата ( $m_2$ ) составляет 1415 % от массы каучука:

$$m_2 = m_1 \cdot 1415 / 100 = 1 \cdot 1415 / 100 = 14,15 \text{ г.}$$

или:

$$V_2 = m_2 / d_2 = 14,15 / 0,9430 = 15 \text{ см}^3,$$

где  $V_2$  – количество метилметакрилата,  $\text{см}^3$ ;  $d_2$  – плотность метилметакрилата,  $\text{г}/\text{см}^3$ .

Количество пероксида бензоила ( $m_3$ ) составляет 1,5 % от массы каучука:

$$m_3 = m_1 \cdot 1,5 / 100 = 1 \cdot 1,5 / 100 = 0,015 \text{ г.}$$

### ***Расчет выхода привитого сополимера НК с ПММА***

Массу привитого сополимера НК с ПММА ( $m_{\text{пр.соп.}}$ ) определяют взвешиванием на лабораторных весах и рассчитывают выход сополимера ( $G$ ) в % по формуле:

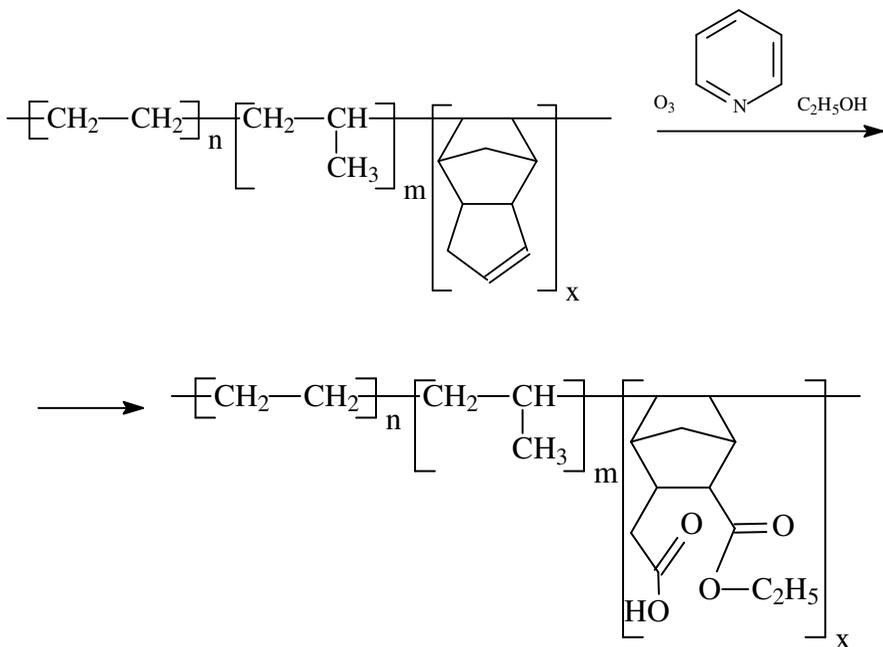
$$G = \frac{m_{\text{пр.соп.}}}{m_1 + m_2} \cdot 100.$$

## **Лабораторная работа № 9**

### **Получение функционализированного этиленпропиленового каучука методом озонлиза**

**Цель работы:** озонолитической деструкцией каучука СКЭПТ (сополимера этилена, пропилена и дициклопентадиена) в растворе получить функционализированный этиленпропиленовый каучук и определить его характеристики.

Реакция озонлиза протекает по схеме:



### Реактивы:

1) 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). ММ = 80-250 тыс.; плотность 0,85-0,87 г/см<sup>3</sup>.

2) пиридин –  $T_{пл} = -41,6 \text{ } ^\circ\text{C}$ ;  $T_{кип} = 115,3 \text{ } ^\circ\text{C}$ .  $d_4^{20} = 0,9832 \text{ г/см}^3$ ;  $n_D^{20} = 1,5096$ . Растворим в воде, органических растворителях; гигроскопичен. Слабое основание. Обладает ароматическими свойствами;

3) этанол (этиловый спирт) –  $T_{пл} = -114,15 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $T_{кип} = 78,39 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $T_{всп} = 13,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $T_{воспл} = 422,8 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . КПВ 3,28-18,95%;  $d_4^{25} = 0,79356 \text{ г/см}^3$ ;  $n_D^{20} = 1,3611$ . Растворим в воде и органических растворителях. Обладает наркотическим действием;

4) хлороформ (трихлорметан, хладон 20) –  $T_{пл} = -63,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $T_{кип} = 61,2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $d_4^{20} = 1,483 \text{ г/см}^3$ ;  $n_D^{20} = 1,4467$ . Растворимость в воде – 0,32 %, смешивается с органическими растворителями. Обладает наркотическим действием;

5) 0,5 N раствор КОН в этиловом спирте;

6) 0,1 N спиртовой раствор NaOH;

7) 0,5 N раствор HCl;

8) 1 %-ный спиртовой раствор фенолфталеина.

**Приборы и оборудование:** установка для получения озона (озонатор), реактор для озонирования объемом  $500 \text{ см}^3$ , круглодонная колба объемом  $500 \text{ см}^3$ , пять плоскодонных колб объемом  $500 \text{ см}^3$ , пипетка объемом  $5 \text{ см}^3$ , химический стакан емкостью  $1500 \text{ см}^3$ , цилиндр мерный емкостью  $25 \text{ см}^3$ , стеклянный фильтр, бюретка объемом  $25 \text{ см}^3$ , роторный вакуум-испаритель.

**Порядок проведения работы:**

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

## Установка для получения озона и общая методика озонирования

Для получения озона и проведения реакций озонлиза применяется следующая установка (рис. 6):

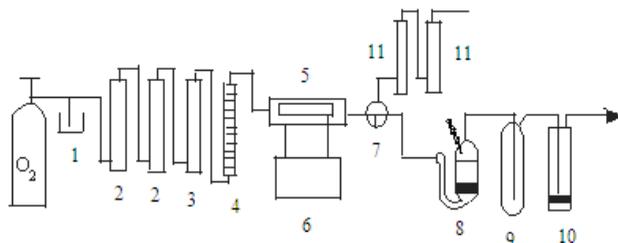


Рис. 6. Схема установки для озонирования: 1 – предохранитель избыточного давления; 2, 3 – осушительные колонки; 4 – ротаметр; 5 – разрядная трубка; 6 – высоковольтный трансформатор ( $U=8-12$  кВ); 7 – трехходовой кран; 8 – реактор для озонирования; 9 – ловушка; 10 – промывная склянка с КJ; 11 – колонки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

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 натронной известью.

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 превращается 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), заполненных 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.

### ***Методика работы***

10 г каучука СКЭПТ растворяют в 300 см<sup>3</sup> хлороформа в круглодонной колбе объемом 500 см<sup>3</sup>. Реактор 8 (рис. 6) подключают к установке для озонирования, устанавливают требуемый расход газовой смеси и заливают раствор каучука в реактор, добавляют в раствор каучука 2 г пиридина, 5 г этанола и включают трансформатор (6). Озонирование ведут при 20 °С.

Контроль за ходом реакции ведут путем отбора проб и определения в них карбоксильных групп, кислотного числа, числа омыления и эфирного числа.

Отбирают 4 пробы через каждые 30 мин.

Для определения **карбоксильных групп** пипеткой отбирают в две плоскодонные колбы объемом по 50 см<sup>3</sup> по 5 см<sup>3</sup> раствора полимера, в колбы добавляют по 10 см<sup>3</sup> хлороформа, 2-3 капли фенолфталеина и титруют 0,1 N спиртовым раствором щелочи до слабо-розовой окраски. Затем колбу с раствором нагревают с обратным холодильником на водяной бане при 60-70 °С в течение 60-80 мин. и вновь титруют раствором щелочи до слабо-розовой окраски.

Содержание карбоксильных групп в олигомере определяют по формуле:

$$C_{\text{COOH}} = \frac{(V_2 - V_1) \cdot F \cdot 0,0045}{m_{\text{пр}}} \cdot 100, \% \text{ мас.},$$

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 см<sup>3</sup> 0,1 N раствора NaOH;  $m_{\text{пр}}$  – масса каучука в пробе, которая определяется по формуле:

$$m_{\text{пр}} = \frac{V_{\text{пр}} \cdot m_r}{V_{\text{р.с.}}}, \text{ г},$$

где  $V_{\text{пр}}$  – объем отобранной пробы, см<sup>3</sup>;  $m_r$  – масса каучука в реакционной смеси, г;  $V_{\text{р.с.}}$  – объем реакционной смеси, мл.

Результаты измерений заносят в таблицу.

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  до термообработки, % мас.	Содержание групп  после термообработки, % мас.

**Число омыления** определяют химическим методом. В 3 колбы помещают по 0,5-1,0 г. функционализированного каучука, взвешенного с точностью 0,0002 г, и растворяют в 25 см<sup>3</sup> хлороформа. Затем добавляют 25 см<sup>3</sup> 0,5 N раствора КОН и нагревают с обратным холодильником на водяной бане в течение 3 ч. По окончании омыления содержимое колб, не охлаждая титруют 0,5 N раствором НСІ в присутствии фенолфталеина до исчезновения розовой окраски. В тех же условиях проводят контрольный опыт (без каучука).

Из полученных результатов принимают среднее значение. Число омыления ЧО (в мг КОН/г) рассчитывают по формуле:

$$\text{ЧО} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,028}{g} \cdot 1000,$$

где  $V_1$  – объем 0,5 N раствора НСІ, израсходованного на титрование контрольной пробы, см<sup>3</sup>;

$V_2$  – объем 0,5 N раствора НСІ, израсходованного на титрование рабочей пробы, см<sup>3</sup>;

F – поправочный коэффициент 0,5 N раствора НСІ;

0,028 – количество КОН, соответствующее 1 см<sup>3</sup> точно 0,5 N раствора НСІ, г;

g – навеска каучука, г.

**Кислотное число** определяют по методике, приведенной в лабораторной работе № 5.

**Эфирное число** вычисляют по разности между числом омыления и кислотным числом.

Функционализированный этиленпропиленовый каучук выделяют из раствора методом переосаждения. В химический стакан емкостью 1500 см<sup>3</sup> добавляют 600 см<sup>3</sup> этанола и постепенно добавляют раствор каучука, энергично перемешивая стеклянной палочкой. Выпавший в осадок каучук отфильтровывают на стеклянном фильтре и сушат в вакууме при 60 °С до постоянного веса.

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

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 (25, 50, 75 и 100 %);  $Q_{oz}$  – производительность озонатора, моль О<sub>3</sub>/мин.

Содержание карбоксильных групп в олигомере определяют по формуле:

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

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 см<sup>3</sup> 0,1 N р-ру NaOH;  $m_{np}$  – масса каучука в пробе, которая определяется по формуле:

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

где  $V_{np}$  – объём отобранной пробы, см<sup>3</sup>;  $m_r$  – масса каучука в реакционной смеси, г;  $V_{p.c.}$  – объём реакционной смеси, мл.

По табличным данным строят кинетическую кривую накопления карбоксильных и сложноэфирных групп в синтезируемом этиленпропиленовом каучуке в координатах  $-C(O)OH - t_{O_3}(X_{O_3})$  и  $-C(O)O - t_{O_3}(X_{O_3})$ . Снимают и сравнивают ИК-спектры исходного и функционализированного этиленпропиленового каучуков.

Молекулярно-массовое распределение (ММР) исходного каучука СКЭПТ и синтезированного функционализированного этиленпропиленового каучука определяют на жидкостном гель-хроматографе.

## **5 ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ И МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ РАБОТ**

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.

Необходимо поддерживать чистоту рабочего места и проводить все работы с токсическими соединениями только при наличии вытяжной вентиляции.

Обязательно строгое соблюдение экспериментальных условий проведения химических реакций и анализов.

Категорически запрещается оставлять без присмотра действующие приборы и установки.

Требуется строгое соблюдение правил безопасной работы с кислотами, щелочами, легковоспламеняющимися жидкостями, стеклянной посудой, электрооборудованием и электроприборами, при применении вакуума, баллонами со сжатыми газами и т.д., которые изложены в соответствующих инструкциях.

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

### ***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.

### ***Правила работы с оксидом пропилена***

Оксид пропилена относится к ядовитым веществам. Предельно-допустимая концентрация (ПДК) в воздухе  $1 \text{ мг/м}^3$ . Оказывает цитотоксическое и мутагенное действие. В организм проникает через кожу и дыхательные пути. Во время работы необходимо соблюдать методику эксперимента, защищать кожу и глаза, работать при включенной вентиляции, следить за герметичностью оборудования.

В случае разлива оксида пропилена выйти из помещения, ликвидацию аварии проводить в противогазе, фартуке и резиновых перчатках.

Меры первой помощи: в случае попадания на кожу обильно промыть водой, при ингаляционном отравлении - немедленно свежий воздух, покой, сердечные и др. средства.

### ***Правила работы с диизоцианатами***

Работа с толуилендиизоцианатами представляет опасность в связи с их высокой токсичностью. Они относятся к сильно ядовитым веществам. ПДК в воздухе  $0,5 \text{ мг/м}^3$ . В организм проникают через кожу и дыхательные пути. Вызывают ас-

тмоподобные заболевания с дальнейшим хроническим поражением легких. Раздражают покровы кожи, нарушают некоторые обменные процессы (углеводный, липидный, окислительные процессы).

Во время работы необходимо соблюдать методику эксперимента, работать при включенной тяге, не оставлять установку и склянку с диизоцианатом без присмотра, не находиться в лаборатории одному. В случае разлива диизоцианата всем выйти из помещения, ликвидацию аварии проводить, находясь в противогазе, фартуке, перчатках и нарукавниках. Место разлива засыпать песком, образовавшуюся кашичу собрать в ведро с крышкой. Загрязненное место обработать горячей водой.

Признаки отравления 2,4-толуилنديизоцианатом: плохое самочувствие, чувство стеснения в груди, одышка, рвота, кашель, повышенная температура, астматические приступы.

Меры первой помощи: вынести пострадавшего на свежий воздух. При раздражении слизистых дыхательных путей сделать содовые и масляные ингаляции, дать выпить горячего молока с содой. При попадании на кожу смыть водой с мылом или спиртом. При попадании в глаза обильно промыть водой.

### ***Правила работы на установке для получения озона***

Работа на установке является взрыво-, пожаро- и электроопасной. Кроме того, озон является токсичным веществом – класс опасности 1-й, ПДК  $0,1 \text{ мг/м}^3$ . Раздражение слизистых оболочек глаз и горла наблюдается при концентрации  $0,2-1 \text{ мг/м}^3$ . При концентрации  $3-4 \text{ мг/м}^3$  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  $2-20 \text{ мг/м}^3$  возможен кашель, головная боль, резкий упадок сер-

дечной деятельности. При концентрации озона 15-20 мг/м<sup>3</sup> 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 % кислородом. По показаниям пострадавший может принять внутрь 20 мл 40 % раствора CaCl<sub>2</sub> 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.

## 6 ПРОВЕДЕНИЕ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ И ТРЕБОВАНИЯ К ОТЧЕТУ

Лабораторные работы проводятся в присутствии преподавателя. Перед началом работы необходимо внимательной ознакомиться с предлагаемой методикой, со свойствами исходных реагентов и получаемых соединений, а также с методами их исследования.

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 включать:

- название работы;
- цель работы;
- уравнения химических реакций и последовательность технологических стадий;
- расчеты количества реагентов полимеризационной смеси;
- выхода полимера и его характеристик;
- меры безопасности;
- наблюдения по ходу эксперимента;
- выводы и комментарии к ним.

---

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

## ПРОГРАММА КОЛЛОКВИУМОВ

### Получение синтетических полимеров методом полимеризации

**Тема 1.** Промышленные способы проведения полимеризации. Реакции в газовой фазе, массе, растворе, эмульсии и суспензии. Влияние параметров процесса: температуры, давления, природы среды на кинетические характеристики процесса и структуру получаемого полимера.

**Тема 2.** Технология производства, свойства и применение полиолефинов. Производство полиэтилена низкой плотности газофазной полимеризацией при высоком давлении в присутствии кислорода и пероксидов. Производство полиэтилена низкого давления (высокой плотности) в жидкой фазе в присутствии катализаторов Циглера-Натта. Получение полипропилена и полимеров высших  $\alpha$ -олефинов. Влияние способа получения на характеристики полимера. Свойства полиэтилена: температура плавления, физико-механические показатели, химические и диэлектрические свойства, атмосферостойкость; структура полиэтилена.

**Тема 3.** Производство полистирола в массе в каскаде реакторов и в суспензии. Производство пенополистирола. Свойства и применение полистирола и материалов на его основе.

Полимеры производных акриловой и метакриловой кислот. Исходные продукты для получения акрилатов и метакрилатов. Производство полиакрилатов и полиметилметакрилатов в суспензии, в эмульсии, в растворе. Свойства и применение полимеров и сополимеров эфиров акриловой и метакриловой кислот.

**Тема 4.** Простые полиэфиры (полиалкиленгликоли).

Полиалкиленоксиды. Катализаторы процесса. Побочные реакции. Пути управления процессом. Технология непрерывно-

го способа получения полипропиленоксида. Свойства и применение простых полиэфиров на основе этилен- и пропиленоксида.

Особенности полимеризации тетрагидрофурана. Катализаторы и сокатализаторы процесса. Сополимеры тетрагидрофурана с оксидами олефинов. Свойства и применение.

### **Получение полимеров поликонденсационными методами**

**Тема 5.** Общие закономерности реакций поликонденсации. Равновесная и неравновесная поликонденсация. Правило неэквивалентности функциональных групп. Методы регулирования молекулярной массы полимера. Способы проведения поликонденсации: в расплаве, растворе, твердой фазе, на поверхности раздела фаз.

Термопластичные сложные полиэфиры. Основное сырье. Полиэтилентерефталат. Способы получения. Производство полиэтилентерефталата из диметилтерефталата и этиленгликоля. Свойства и применение.

Термореактивные сложные полиэфиры. Исходное сырье. Ненасыщенные полиэфиры. Полималеинаты и полифумараты. Ненасыщенные полиэфирные смолы. Стадии процесса. Сшивающие мономеры. Отверждение ненасыщенных полиэфирных смол. Иницирующие системы и ускорители. Регулирование свойств ненасыщенных полиэфиров. Применение термореактивных сложных полиэфиров.

### **Синтез полимеров реакциями полимераналогичных превращений**

**Тема 6.** Производство поливинилового спирта. Получение поливинилацетата и щелочное омыление его до поливинилового спирта. Периодический и непрерывный способы. Свойства и применение поливинилового спирта.

Эфиры целлюлозы. Исходное сырье. Ацетаты Целлюлозы. Гомогенный и гетерогенный способы получения ацетатов целлюлозы.

Получение полимеров методом привитой сополимеризации. Особенности проведения процесса. Свойства получаемых полимеров.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

### *Основная*

1. Ахмедьянова Р.А. Основы технологии полимеров (Тексты лекций).-Казань:КГТУ, 2007.-66 с.
2. Практикум по высокомолекулярным соединениям / Под ред. В.А. Кабанова. – М.: Химия, 1985. – 224 с.
3. Горопцева, А.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / А.М. Горопцева, К.В. Белгородская, В.М. Бондаренко. – Л.: Химия, 1972. – 416 с.
4. Куренков, В.Ф. Практикум по химии и физике полимеров / В.Ф. Куренков, Л.А. Бударина, А.Е. Заикин. – М.: КолосС, 2008. – 395 с.
5. Лазарев, С.Я. Лабораторный практикум по синтетическим каучукам / С.Я. Лазарев, В.О. Рейхсфельд, Л.Н. Еркова. – Л.: Химия, 1986. – 224 с.
6. Семчиков, Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: учеб. для вузов / Ю.Д. Семчиков. – 3-е изд., стер. – М.: Издательский центр «Академия», 2006. – 368 с.
7. Кирпичников, П.А. Химия и технология синтетического каучука / П.А. Кирпичников, Л.А. Аверко-Антонович, Ю.О. Аверко-Антонович. - 3-е перераб. изд. - Л.: Химия, 1987. – 424с.

### *Дополнительная*

1. Григорьев, А.П. Лабораторный практикум по технологии пластических масс / А.П. Григорьев, О.Я. Федотова. – Изд. 3-е, перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1986. – 495 с.
2. Браун, Д. Практическое руководство по синтезу и исследованию свойств полимеров / Д. Браун, Г. Шердон, В. Керн / Пер. с нем. под ред. В.П. Зубова. – М.: Химия, 1978. – 256 с.

3. Ключник, Н.П. Практикум по органическому синтезу / Н.П. Ключник. – М.: Высшая школа, 1987. – 143 с.
4. Саундерс, Дж.Х. Химия полиуретанов / Дж.Х. Саундерс, К.К. Фриш / Пер. с англ. З.А. Кочновой и Ж.Т. Коркишко. Под ред. С.Г. Энтелиса. – М.: Химия, 1968. – 471 с.
5. Энтелис, С.Г. Реакционноспособные олигомеры / С.Г. Энтелис, В.В. Евреинов, А.И. Кузаев. – М.: Химия, 1985. – 304 с.
6. Технология пластических масс / Под ред. В.В. Коршака. Изд. 3-е, перераб. и доп. – М.: Химия, 1986. – 560 с.
7. Думский, Ю.В. Химия и технология нефтеполимерных смол / Ю.В. Думский, Б.И. Но, Г.М. Бутов. – М.: Химия, 1999. – 312 с.

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ.....</b>	3
<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	4
<b>1 Получение полимеров методом радикальной полимеризации.....</b>	6
Лабораторная работа 1	
Получение полиметилметакрилата полимеризацией в блоке.....	9
Лабораторная работа 2	
Получение полистирола суспензионным методом в аппарате с мешалкой.....	13
<b>2 Получение полимеров методом ионной полимеризации.....</b>	19
Лабораторная работа 3	
Синтез полиокситетраметилендиола и использование его для получения литьевого полиуретана.....	21
Лабораторная работа 4	
Получение нефтеполимерной смолы методом катионной полимеризации.....	37
<b>3 Получение полимеров методом поликонденсации.....</b>	45
Лабораторная работа 5	
Получение и отверждение ненасыщенных полиэфирных смол .....	48
Лабораторная работа 6	
Получение сложного полиэфира и жесткого пенополиуретана на его основе.....	54
<b>4 Получение полимеров методом химической модификации.....</b>	58
4.1 Классификация химических реакций полимеров .....	
4.2 Особенности химических реакций полимеров.....	

Лабораторная работа 7	
Получение триацетата целлюлозы гомогенным способом и изготовление из него пленки методом полива.....	64
Лабораторная работа 8	
Получение привитого сополимера натурального каучука с полиметилметакрилатом.....	69
Лабораторная работа 9	
Получение функционализированного этиленпропиленового каучука методом озонлиза.....	74
<b>5 Правила техники безопасности и меры предосторож-</b> <b>ности при выполнении работ.....</b>	<b>83</b>
<b>6 Проведение лабораторных работ и требования к отчету.....</b>	<b>87</b>
<b>ПРОГРАММА КОЛЛОКВИУМОВ.....</b>	<b>88</b>
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>91</b>

