

# ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРОВ

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ  
МЕТОДАМИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ  
И ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫХ  
ПРЕВРАЩЕНИЙ.  
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

Н. М. Ровкина, А. А. Ляпков



Н. М. РОВКИНА, А. А. ЛЯПКОВ

**ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ  
ПОЛИМЕРОВ  
ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ  
МЕТОДАМИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ  
И ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫХ  
ПРЕВРАЩЕНИЙ  
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ**

*Учебное пособие*



• САНКТ-ПЕТЕРБУРГ •  
• МОСКВА •  
• КРАСНОДАР •  
2019

УДК 678  
ББК 24.7я73

**Р 58      Ровкина Н. М.** Химия и технология полимеров. Получение полимеров методами поликонденсации и полимераналогичных превращений. Лабораторный практикум : учебное пособие / Н. М. Ровкина, А. А. Ляпков. — Санкт-Петербург : Лань, 2019. — 432 с. — (Учебники для вузов. Специальная литература). — Текст : непосредственный.

**ISBN 978-5-8114-3724-5**

Лабораторный практикум представляет собой руководство для выполнения лабораторных работ, проводимых в рамках читаемых курсов «Общая химическая технология полимеров» и «Технология пластических масс». В четвертой части пособия приведены основные методики получения полимерных материалов методом поликонденсации.

Практикум предназначен для бакалавров направления «Химическая технология» профиля подготовки «Технология и переработка полимеров» и магистров направления «Химическая технология» профиля подготовки «Химическая технология высокомолекулярных соединений», а также может быть полезен для аспирантов вузов, студентов техникумов и инженерных работников, специализирующихся в области получения полимеров и полимерных материалов, переработки полимеров.

УДК 678  
ББК 24.7я73

**Рецензенты:**

*А. В. БОРИЛО* — кандидат химических наук, главный технолог ИХН СО РАН;  
*Н. А. БАУМАН* — кандидат технических наук, директор дирекции химии и переработки полимеров ООО НИОСТ (г. Томск).

**Обложка**  
*Е. А. ВЛАСОВА*

© Издательство «Лань», 2019  
© Н. М. Ровкина, А. А. Ляпков, 2019  
© Издательство «Лань»,  
художественное оформление, 2019

# Оглавление

<b>1. Получение полимеров методом поликонденсации .....</b>	<b>5</b>
Введение .....	5
Глава 1. Получение сложных полиэфиров .....	7
1.1. Выбор условий для синтеза сложных полиэфиров .....	13
1.2. Методы получения сложных полиэфиров .....	21
Глава 2. Получение полиамидов .....	47
2.1. Получение полиамидов методом равновесной поликонденсации .....	48
2.2. Получение полиамидов методом неравновесной поликонденсации .....	53
Глава 3. Получение полиуретанов .....	57
3.1. Полиуретаны из алкиленгликолей и диизоцианатов .....	58
3.2. Получение пенополиуретанов .....	60
3.3. Получение полиуретанов карбазольного ряда .....	65
Глава 4. Получение эпоксидных смол .....	69
4.1. Получение эпоксидных смол поликонденсацией эпихлоргидрина с бифункциональными фенолами .....	73
4.2. Получение эпоксидных смол на основе гликолей .....	78
4.3. Получение эпоксидной смолы из анилина .....	80
4.4. Полиэпоксидные смолы .....	81
4.5. Количественное определение эпоксидных групп .....	85
4.6. Отверждение эпоксидных смол .....	92
Глава 5. Фенолоальдегидные смолы и полимерные композиционные материалы на их основе .....	126
5.1. Состояние и перспективы развития производства фенолоальдегидных смол и материалов .....	126
5.2. Основные представления о полимерных композиционных материалах...	133
5.3. Теоретические основы образования и отверждения фенолоальдегидных смол .....	141
5.4. Получение фенолоальдегидных смол в лабораторных условиях .....	158
5.5. Полимерные материалы на основе фенолоальдегидных смол .....	173
Глава 6. Аминоальдегидные смолы и композиционные материалы на их основе .....	222
6.1. Теоретические особенности образования и отверждения аминоальдегидных смол .....	222

6.1.1. Особенности образования и отверждения меламиноформальдегидных смол .....	240
6.2. Получение аминокальдегидных смол и полимерных материалов на их основе в лабораторных условиях .....	248
6.2.1. Получение клеевых аминокальдегидных смол и клеев на их основе .....	259
<b>2. Получение полимеров методом полимераналогичных превращений .....</b>	<b>288</b>
Введение .....	288
Глава 1. Получение полимеров с ионообменными свойствами ...	293
1.1. Особенности процессов ионообмена .....	293
1.2. Особенности получения ионитов .....	295
1.3. Получение сильнокислотного катионита на основе стирола и дивинилбензола .....	297
1.4. Получение высокоосновного анионита на основе сополимера стирола с дивинилбензолом .....	304
1.5. Получение сильнокислотного анионита .....	310
Глава 2. Получение поливинилового спирта и его производных ...	320
2.1. Особенности образования поливинилового спирта .....	320
2.2. Получение поливинилового спирта кислотным гидролизом поливинилацетата .....	322
2.3. Получение поливинилового спирта щелочным гидролизом поливинилацетата .....	325
2.4. Получение поливинилового спирта методом каталитического алкоголиза .....	327
2.5. Анализ поливинилового спирта .....	330
2.6. Получение поливинилацеталей .....	334
Глава 3. Получение простых и сложных эфиров целлюлозы .....	363
3.1. Получение простых эфиров целлюлозы .....	361
3.2. Анализ простых эфиров целлюлозы .....	372
3.3. Получение полимерных материалов на основе простых эфиров целлюлозы .....	378
3.4. Получение сложных эфиров целлюлозы .....	381
Глава 4. Превращения полиакриламида .....	405
4.1. Гидролиз полиакриламида .....	405
4.2. Деструкция полиакриламида .....	417
Заключение .....	428
Литература .....	429

# 1. Получение полимеров методом поликонденсации

## Введение

---

**Д**остижения современной полимерной химии во многом определяются интенсивным развитием области поликонденсации — важнейшего метода синтеза высокомолекулярных соединений. Поликонденсация получила всестороннее развитие как с позиций познания общих закономерностей образования полимеров, так и для синтеза огромного числа полимеров различных типов и оформилась в самостоятельный большой и важный раздел химии высокомолекулярных соединений.

Поликонденсация открывает широчайшие синтетические возможности направленного конструирования полимерной цепи, получения полимеров разнообразного химического строения и, следовательно, с большим разнообразием свойств, в том числе с высокой тепло- и термостойкостью, электропроводностью, хорошими электроизоляционными свойствами, физико-механическими показателями и др.

Многие из этих полимеров производятся в промышленном или опытном масштабе и находят широкое применение. Без них был бы невозможен прогресс во многих областях современного быта и техники.

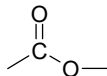
Поликонденсационные полимеры получают реакцией поликонденсации двух или нескольких мономеров. При этой реакции наряду с основным продуктом — полимером — образуются побочные низкомолекулярные соединения (вода, спирты, хлористый водород и др.). Масса получаемого полимера меньше массы исходных веществ, а его химический состав отличается от химического состава исходных продуктов поликонденсации. В отличие от полимеризации, поликонденсация происходит только между веществами, содержащими функциональные группы (гидроксильные, карбоксильные и др.). Поликонденсацией получают

полиэфирные, полиамидные, фенолоальдегидные, эпоксидные, кремнийорганические и другие полимеры.

В зависимости от особенностей проведения реакции поликонденсации могут быть получены полимеры как с линейной, так и с пространственной или сетчатой структурой молекул. При поликонденсации происходит выделение низкомолекулярных побочных продуктов, которые не всегда могут быть полностью удалены из полимера. Поэтому диэлектрические характеристики поликонденсационных полимеров несколько ниже, чем у получаемых с помощью полимеризации. Однако поликонденсационные полимеры могут быть получены с рядом ценных свойств, обуславливающих их широкое применение для материалов, используемых в электротехнических целях. Так, линейные поликонденсационные полимеры имеют высокую прочность и большое удлинение при разрыве. Многие из них способны вытягиваться в тонкие нити, из которых можно получать электроизоляционные ткани, пряжу. Некоторые полимеры применяются для изготовления пленочных материалов. В отличие от линейных поликонденсационных материалов, которым присущи свойства термопластичных материалов, продукты, являющиеся в своей конечной стадии термореактивными, широко применяются как связующее в пластмассах, в качестве лаковой основы и в производстве слоистых пластиков.

## Глава 1. Получение сложных полиэфиров

Образование сложных полиэфиров представляет собой типичный процесс равновесной (обратимой) поликонденсации, сопровождающийся образованием в основной полимерной цепи характерной сложноэфирной группировки



Сложные полиэфиры могут быть получены в результате поликонденсации ди- или полифункциональных карбоновых кислот с ди- или полифункциональными спиртами. Как карбоновые кислоты (карбоксилсодержащее сырьё), так и спирты (гидроксилсодержащее сырьё) могут иметь различное строение: они могут иметь разную длину углеводородной цепи, быть линейными и разветвленными, быть алифатическими, ароматическими или алициклическими, быть предельными и непредельными. Вместо карбоновых кислот в качестве карбоксилсодержащего сырья могут применяться ангидриды карбоновых кислот, хлорангидриды кислот, низкомолекулярные сложные эфиры карбоновых кислот.

В ближайшие 10 лет ожидается прирост мощностей и производства всех видов полиэфирных материалов, причем наиболее высокие темпы прогнозируются для полиэфирных (ПЭФ) волокон – около 2 млн. т/год (рис. 1).

Перспективный анализ спроса и предложения на основные виды сырья и ПЭФ материалы предполагает до 2014 г. заметные колебания в уровне загрузки мощностей, особенно в период 2004–2007 гг. После 2008 г. эти уровни относительно стабилизируются. Для сырьевых продуктов загрузка мировых мощностей составит 85...95%. Причем максимальной она прогнозируется для терефталевой кислоты (ТФК) и минимальной – для демиталтерафталата (ДМТ).



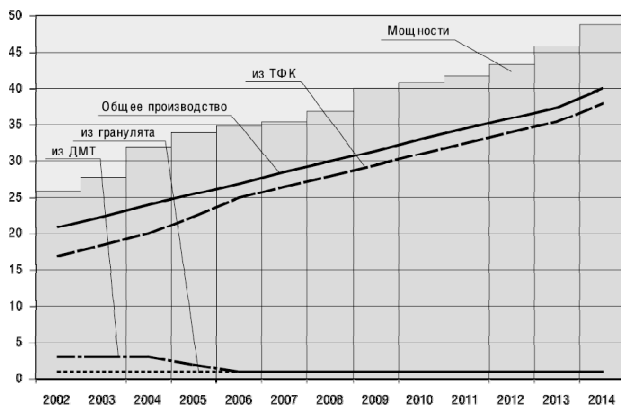


Рисунок 1. Мировое производство полиэфиров для волокон и нитей, млн т

В то же время для продуктов переработки полиэтилентерефталата (ПЭТФ) этот диапазон немного шире (рис. 2) – до 87% для штапельного волокна (ШВ) (на графике КН – комплексные нити). Наблюдаемое снижение уровня загрузки мощностей в период 2004–2007 гг., вероятно, связано с ростом цен на нефть и нефтехимическое сырье, с дефицитом параксилола, ТФК и моноэтиленгликоля (МЭГ), а также планируемым строительством новых предприятий. Сравнительно устойчивая загрузка мощностей до 2014 г. сохранится для ПЭФ волокон и нитей, в отличие других сегментов рынка, где намечается спад.

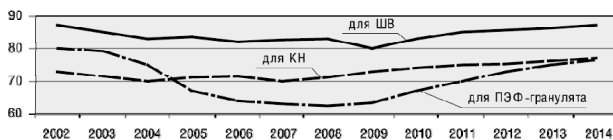


Рисунок 2. Загрузка мощностей производства исходного сырья для производства волокон, %

КНР в настоящее время безусловно лидирует на рынке полиэфиров (табл. 1). К 2007 г. производство всех видов ПЭФ составит здесь около 17 млн т/год. Только на установках с единичной производитель-

ностью менее 300 тыс. т/год планируется увеличить рост мощностей в 2 раза!

Таблица 1. Структура мирового производства ПЭФ в 2003 г.

Регионы	Объем, млн т	Доля, %
Америка	6,25	15
Европа	4	9,5
Африка/Средний Восток	1,02	2,5
Азия/Дальний Восток	24,54	73
В том числе		
Китай	10,02	41
Индонезия/Пакистан	2,19	9
Япония	1,4	6
Корея/Тайвань	7,23	29
Остальные	3,7	15
Всего	35,81	100

В мировой структуре фабричного потребления преобладают ПЭФ волокна и хлопок (табл. 2). Кстати, ни того, ни другого в России практически нет. С ними отечественная текстильная промышленность на коротке знакома лишь благодаря импортным поставкам. Как видим, ПЭФ волокно, сохраняя твердые позиции лидера, является единственным волокном с растущей долей потребления, чем оказывает наибольшее влияние на развитие и потенциал смежных отраслей.

Таблица 2. Динамика потребления текстильного сырья в мире, %

Виды волокон	Годы			
	2000	2003	2004	2005
Шерсть	2,7	2,1	2,1	2,1
Хлопок	36,7	36,1	35,5	34,7
Химические волокна, в т. ч.	60,6	61,7	66,9	67,4
Целлюлозные	5,2	4,8	4,6	4,3
Синтетические, в т. ч.	55,4	56,9	62,3	63,1
Полиакрилонитрильные (ПАН)	4,9	4,6	4,5	4,4
Полиамидные (ПА)	7,6	6,6	6,5	6,2
Полизфирные (ПЭФ)	35,5	38,7	39,7	41,2
Полипропиленовые (ПП)	7,4	7	7	7

Темпы увеличения спроса на химические волокна в КНР впечатляют: в 2003 г. – на 7,8%; в 2004 г. – на 9,4%; в 2005 г. – ожидается рост на 7%. По сравнению с 2004 г. потребление полиэфирных волокон к 2010 г. в Китае планируется увеличить на 58% (для сравнения, хлопковых – на 12%). Растущий спрос на ПЭФ волокна в Китае сопровождается интенсивным вводом новых мощностей, которые к 2010 г. должны увеличиться по сравнению с 2000 г. в 3,7 раза. В Европе за этот же период объем потребления перечисленных здесь видов волокон практически не изменится.

Как уже отмечалось, рост производства, потребления и новых мощностей ПЭФ волокон и нитей идет в мире темпами, опережающими прогнозы; эта тенденция сохранится и в ближайшие 5–6 лет (рис. 3).

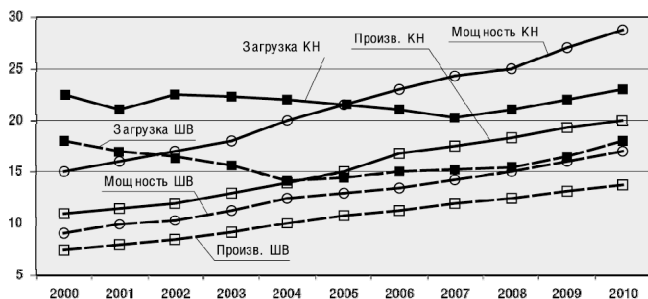


Рисунок 3. Динамика мирового рынка ПЭФ комплексных нитей (КН) и штапельных волокон (ШВ), млн т

Наибольшим спросом будут пользоваться ПЭФ комплексные нити: их ежегодный прирост в 2004–2010 гг. составит 6%. Немного меньшим ожидается прирост спроса на штапельное волокно – 5% в год. В Китае эти показатели составят соответственно 8,1 и 7%, а в Европе – 1,5 и 0,8%.

Отдельную группу составляют сложные полиэфиры, содержащие активные гидроксильные группы, называемые обычно «полиолами» и применяемые в качестве базового сырья в производстве пенополиуретанов, полиуретанов, эпоксидных смол, смол для производства лаков и красок. Крупнейший потребитель полиолов на основе сложных поли-

эфиров – это производство пенополиуретанов, полиуретанов и изделий на их основе.

Мировое производство полиуретанов в 2002 г. составило 9,47 млн т при этом на долю Восточной Европы, включая страны СНГ, пришлось только 275 тыс. т, что примерно соответствует потреблению полиуретанов такой страной, как Великобритания (305 тыс. т в год).

В настоящее время в мировом полиуретановом производстве используется 4 млн т полиолов, из которых около 600 тыс. т приходится на полиолы на основе сложных полиэфиров как алифатических, так и ароматических. Несмотря на то что сложные полиэфиры составляют в мировом потреблении полиолов для полиуретанового сектора только 15...18%, они широко используются для получения целого ряда полиуретановых продуктов с повышенными физическими свойствами, такими как прочность на растяжение, сопротивление износу, термическая стойкость. Они нашли применение там, где такие характеристики очень важны – в производстве эластомеров, эластичных пен, покрытий, искусственной кожи, клеев и герметиков (табл. 3). Причем получение целого ряда полиуретановых продуктов было бы невозможным без соответствующих сложных полиэфиров.

Таблица 3. Мировое потребление сложных полиэфиров различными секторами полиуретанового производства

Сектор полиуретанового производства	Доля в общем потреблении сложных полиэфиров, %
1. Эластомеры	43,0
2. Пенополиуретаны (жесткие, эластичные, в т. ч. и формованные)	18,2
3. Покрытия	17,5
4. Искусственная кожа	12,6
5. Клеи и герметики	8,7

*Примечание.* Ежегодный рост потребления сложных полиэфиров для производства полиуретанов за последние пять лет – 3...5%. Источник – IAL Consultants.

Таблица 3 отражает глобальное распределение потребления сложных полиэфиров в производстве полиуретанов. Если рассматривать потребление по отдельным странам или регионам – это соотношение может существенно отличаться. Производство и использование тех или иных полиуретанов зависит от таких факторов, как уровень и направление развития экономики, требования национальных стандартов и т. д. Так, в ЕС основным потребителем сложных полиэфиров является автомобилестроение и машиностроение, в Китае – производство искусственных кож, в Юго-Восточной Азии – производство обуви. В США 81% потребляемых сложных полиэфиров используется для производства жестких пенополиуретанов, применяемых в качестве теплоизоляции трубопроводов, жилых зданий, промышленных объектов, танкеров и т. п. Причем для этих целей преимущественно используются ароматические полиэферы, а сэндвич-панели изготавливаются только на основе таких полиэфиров. Ароматические полиэферы позволяют получать более термо- и огнестойкие пенополиуретаны, получившие название «полиизоцианураты», и не применять при этом не всегда безопасные антипирены. На сегодняшний день США являются несомненным лидером в производстве и применении ароматических полиэфиров и полиизоциануратов.

В странах ЕС в связи с ужесточением пожарных норм решением о постепенном запрете целого ряда антипиренов, вспенивателей на базе негорючих фреонов, которые попали в разряд озоноразрушающих, применение пожароопасных вспенивателей (циклопентан, пропан-бутан), увеличился интерес и спрос на ароматические полиэферы. Только в Англии спрос на них возрос за прошлый год почти на 40%. Исходя из этой тенденции, американские фирмы увеличивают свое влияние на Европейском континенте. Так, компания KoSa удвоила свои производственные мощности в Европе по выпуску ароматических полиэфиров, а компания Stepan Co построила и запустила новый завод мощностью около 40 тыс. т в год, с провозглашенной целью занять доминирующее положение на рынках ЕС и Восточной Европы. Особый интерес компа-

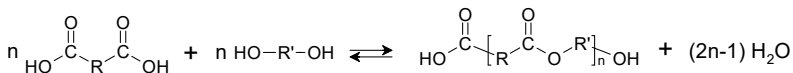
ния Stepan Co проявляет к рынку однокомпонентных монтажных пен, потребление которых в Европе достигло 100 млн баллонов в год.

Основным препятствием более широкого применения сложных полиэфиров является их относительно более высокая стоимость, которая полностью зависит от ситуации на рынке нефти. Поэтому во всем мире ведутся активные поиски альтернативных технологий.

### 1.1. Выбор условий для синтеза сложных полиэфиров

**Ш**ирокое распространение в промышленности получили гетероцепные сложные полиэфиры с алифатическим насыщенным или ненасыщенным звеном и полиэфиры с ароматическим звеном.

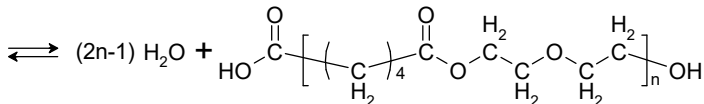
Схема образования сложного полиэфира в общем виде:



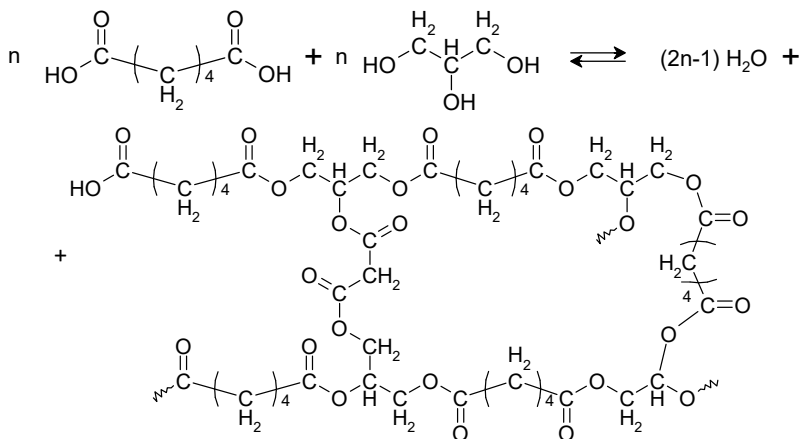
где R и R' – углеводородные радикалы карбоновой кислоты и спирта соответственно.

Как видим, в основе процесса лежит взаимодействие карбоксильных групп в карбоновой кислоте со спиртовыми группами спирта. Очевидно, в каждом конкретном случае процесс образования сложного полиэфира имеет свои особенности, а полученный полиэфир обладает вполне определенным комплексом свойств. В то же время существует ряд общих факторов, присущих данному процессу, которые необходимо учитывать при синтезе полиэфиров.

1. Для получения полимера неперенным условием является наличие не менее двух функциональных групп в молекулах исходных мономеров. Если оба мономера бифункциональны, то в результате поликонденсации образуется полиэфир линейного строения, например из адипиновой кислоты и диэтиленгликоля:



Если же хотя бы один из мономеров имеет функциональность выше двух, то при поликонденсации образуется полиэфир разветвленного строения, способный в определенных условиях к отверждению с образованием сетчатой структуры. Например, из глицерина и адипиновой кислоты:



Установлена математическая зависимость между функциональностью исходного сырья и степенью завершенности процесса поликонденсации:

$$P = \frac{2}{f},$$

где  $P$  – степень завершенности процесса;  $f$  – средняя функциональность исходного сырья.

При взаимодействии двух молей глицерина с тремя молями адипиновой кислоты

$$f = \frac{6+6}{5} = \frac{12}{5} = 2,4,$$

тогда

$$P = \frac{2}{2,4} = 0,83.$$

Это значит, что процесс поликонденсации глицерина с адипиновой кислотой нельзя довести до полной завершенности, так как прежде начинается структурирование.

2. Вода или другой побочный продукт не остается инертным по отношению к полиэфиру. Она способна вызывать обратный процесс, например гидролиз полиэфира. Это становится причиной обратимости процесса. Для того чтобы сдвинуть равновесие процесса в сторону образования полиэфира (термодинамические соображения), ускорить процесс (кинетические соображения) и увеличить молекулярную массу полиэфира (соображения повышения качества полимера), необходимо удаление побочного продукта из реакционной смеси.

3. Известно, что образование сложных полиэфиров носит характер ступенчатой поликонденсации. Поэтому для достижения приемлемых завершенности процесса и молекулярной массы полиэфира необходимы значительные выдержки.

Средняя степень поликонденсации линейных полимеров, полученных из эквимолекулярных количеств компонентов, может быть выражена через степень завершенности реакции поликонденсации:

$$n = \frac{1}{1-P},$$

где  $n$  – степень поликонденсации;  $P$  – степень завершенности.

Тогда:

$P$	0	0,5	0,8	0,9	0,95	0,99	0,999
$n$	1	2	5	10	20	100	1000

Этим обусловлена большая продолжительность процессов получения сложных полиэфиров. Однако исходя из ступенчатого же харак-



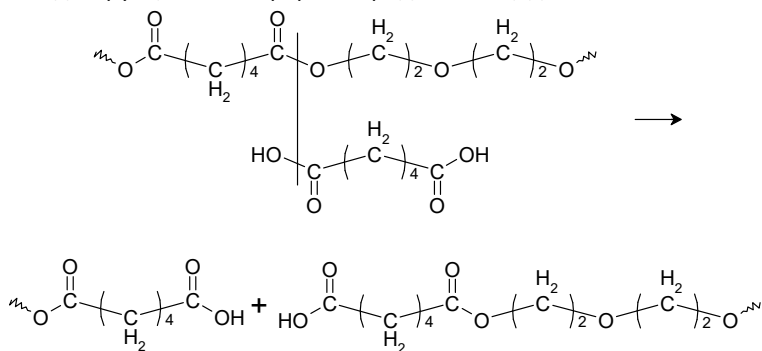
тера процесса, появляется возможность прерывать его на любой стадии, а затем продолжить, создав подходящие условия.

4. При синтезе сложных полиэфиров необходимо стремиться к эквимольному состоянию реагентов. Избыток любого из мономеров приведет к более быстрому расходованию мономера, взятого в недостатке, что повлечет за собой остановку роста полимерной цепи и, как следствие, снижение молекулярной массы полимера. В. В. Коршак и С. Р. Рафиков вывели формулу для теоретического подсчета молекулярной массы полимера в зависимости от мольного процента избытка одного из реагирующих мономеров:

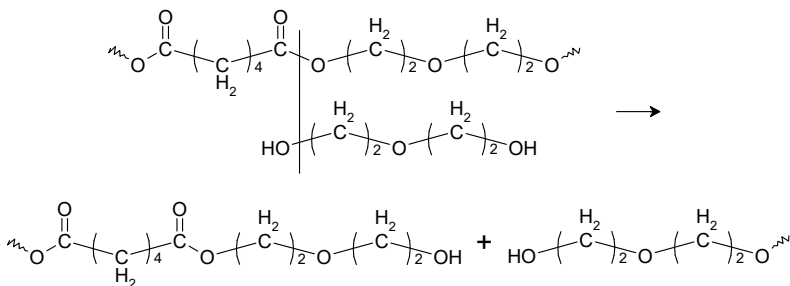
$$M = \frac{100}{q}(Ma + Mb + 2z) + Ma,$$

где  $M$  – молекулярная масса полимера, полученного при избытке одного из мономеров;  $q$  – мольный процент избытка мономера;  $Ma$  – молекулярная масса мономера, взятого в избытке;  $Mb$  – молекулярная масса другого мономера;  $z$  – молекулярная масса выделяющегося низкомолекулярного продукта.

Избыток одного из мономеров нежелателен также потому, что наряду с процессом поликонденсации, этот мономер способен участвовать в побочном процессе – химической деструкции полученного полимера. Например, при избытке карбоновой кислоты будет иметь место деструкция полиэфира посредством ацидолиза:



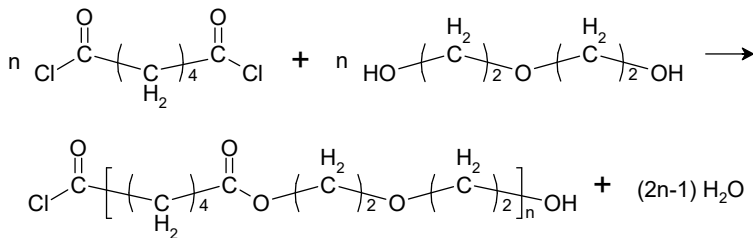
а при избытке спирта – деструкция посредством алкоголиза:



5. Для начала процесса поликонденсации необходим подвод значительных энергий извне. Поэтому процесс получения сложных полиэфиров, особенно когда процесс проводят в расплаве, требует нагрева реакционной массы до высоких температур. При таких температурах возрастает вероятность процессов окисления, способствующих потемнению полиэфиров. Для предотвращения этого нежелательного явления синтез сложных полиэфиров целесообразно проводить в инертной среде (азот, аргон).

6. Ускорению процесса способствует также высокая чистота исходных мономеров и катализ.

7. Возможно получение сложных полиэфиров в неравновесном процессе поликонденсации ди(поли)хлорангидридов карбоновых кислот со спиртами на границе раздела фаз, например по схеме



Выделяющийся хлористый водород в этом процессе химически связывается введенными в реакционную систему основаниями и выводится из зоны реакции.

По мере протекания процесса поликонденсации дикарбоновых кислот и гликолей кислотное число реакционной смеси падает, а коли-

чество выделяющейся при поликонденсации воды увеличивается. Определение кислотного числа на различных стадиях поликонденсации и изменение объема выделившейся воды дает возможность проследить за кинетикой процесса.

Кислотное число определяют по стандартной методике титрованием навески реакционной смеси (0,3...0,4 г), растворенной в 15 мл спирто-бензольной смеси (1:1), 0,1 Н спиртовым раствором гидроксида калия.

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

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

где  $M_{\Sigma}$  – суммарный молекулярный вес исходной смеси.

Количество выделяющейся в процессе поликонденсации воды можно замерить, пользуясь прибором для поликонденсации, снабженным ловушкой Дина – Старка. Такой прибор для поликонденсации представлен на рис. 4.

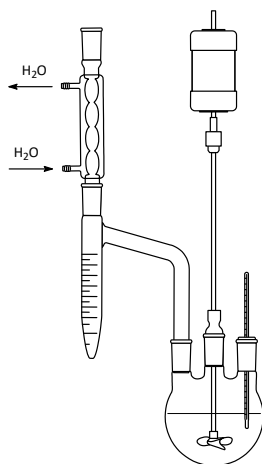


Рисунок 4. Прибор для поликонденсации

Если вода не улавливается, то количество ее можно рассчитать, зная теоретическое кислотное число –  $KЧ_{теор}$  и кислотное число полученного полиэфира –  $KЧ_{ПЭ}$ .

Из уравнения реакции следует, что на 1 моль ангидрида дикарбоновой кислоты, вступившего в реакцию поликонденсации, выделяется 1 моль воды, а на 1 моль дикарбоновой кислоты выделяется 2 моль воды. Тогда количество воды  $x$ , выделившейся в процессе получения полиэфира с определенным кислотным числом ( $KЧ_{ПЭ}$ ), будет равно:

$$x = \left(1 - \frac{KЧ_{ПЭ}}{KЧ_{теор}}\right) \cdot 18 \cdot n;$$
$$x = \left(1 - \frac{KЧ_{ПЭ}}{KЧ_{теор}}\right) \cdot 18 \cdot 2 \cdot m,$$

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

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

### Пример 1

Для реакционной смеси, состоящей из 1 моль этиленгликоля, 0,4 моль фталевого ангидрида и 0,6 моль малеинового ангидрида, определить суммарный молекулярный вес и теоретическое кислотное число этой смеси. Рассчитать количество выделившейся воды и выход полиэфира ( $KЧ_{ПЭ} = 140$ ).

*Решение:*

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

$$KЧ_{теор} = \frac{2 \cdot 56,11 \cdot 1000}{180} = 625;$$

$$x = \left(1 - \frac{140}{625}\right) \cdot 18 \cdot 1 = 14 \text{ г};$$

$$N = 180 - 14 = 166 \text{ г}.$$

## Пример 2

Для реакционной смеси, состоящей из 1 моль этиленгликоля, 0,4 моль малеинового ангидрида, 0,3 моль фталевого ангидрида и 0,3 моль адипиновой кислоты, определить суммарный молекулярный вес и теоретическое кислотное число этой смеси. Рассчитать количество выделившейся воды и выход полиэфира ( $KЧ_{пэф} = 140$ ).

*Решение:*

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

$$KЧ_{\text{теор}} = \frac{2 \cdot 56,11 \cdot 1000}{189,4} = 596.$$

При полном завершении реакции поликонденсации должно выделяться воды:

$$0,4 \cdot 1 + 0,3 \cdot 1 + 0,3 \cdot 2 = 1,3 \text{ моль воды};$$

$$x = \left(1 - \frac{140}{596}\right) \cdot 18 \cdot 1,3 = 17,9 \text{ г};$$

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

При расчете  $KЧ_{\text{теор}}$  в знаменатель следует ставить суммарный молекулярный вес реакционной смеси, соответствующий рецептуре, в которую входит 1 моль кислотных реагентов. Если в знаменатель ставится суммарный молекулярный вес загружаемой реакционной смеси, в которой содержание кислотных реагентов больше или меньше чем 1 моль, то в числитель следует ввести соответствующий коэффициент. Так, если загружается в сумме 1,5 моль кислотных реагентов, то в числитель следует ввести коэффициент 1,5; если загружается 0,35 моль – 0,35.

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

Поликонденсацию лучше проводить в атмосфере азота или углекислого газа в приборе, представленном на рис. 5. Поликонденсацию в расплаве можно проводить в приборе, представленном на рис. 6.

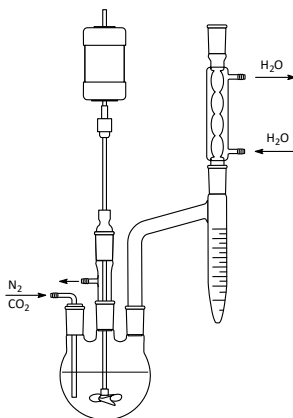


Рисунок 5. Прибор для поликонденсации в токе инертного газа

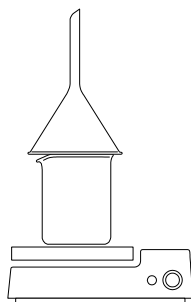


Рисунок 6. Прибор для поликонденсации фталевого ангидрида с глицерином

## 1.2. Методы получения сложных полиэфиров

**Исходные реагенты**

Адипиновая кислота ( $\rho = 1136 \text{ кг/м}^3$ ;  $M = 146$ ;  $T_{\text{пл.}} = 151^\circ\text{C}$ ).

Себациновая кислота ( $\rho = 1207 \text{ кг/м}^3$ ;  $M = 203$ ;  $T_{\text{пл.}} = 134,6^\circ\text{C}$ ).

Этиленгликоль ( $\rho = 1115,5 \text{ кг/м}^3$ ;  $M = 62$ ;  $T_{\text{кип.}} = 197,85^\circ\text{C}$ ).

Фталевый ангидрид ( $\rho = 1527 \text{ кг/м}^3$ ;  $M = 148$ ;  $T_{\text{пл.}} = 131,6^\circ\text{C}$ ).

Малеиновый ангидрид ( $\rho = 1480 \text{ кг/м}^3$ ;  $M = 98$ ;  $T_{\text{пл.}} = 60^\circ\text{C}$ ).

Глицерин ( $\rho = 1260,4 \text{ кг/м}^3$ ;  $M = 92$ ;  $T_{\text{кип.}} = 290^\circ\text{C}$ ).

Диэтиленгликоль ( $\rho = 1117,7 \text{ кг/м}^3$ ;  $M = 106$ ;  $T_{\text{кип.}} = 244,88^\circ\text{C}$ ).

Пентаэритрит ( $\rho = 1397 \text{ кг/м}^3$ ;  $M = 136$ ;  $T_{\text{пл.}} = 263^\circ\text{C}$ ).

Лимонная кислота ( $\rho = 1360 \text{ кг/м}^3$ ;  $M = 146$ ;  $T_{\text{пл.}} = 153^\circ\text{C}$ ).

0,1 н. спиртовой раствор едкого кали.

Фенолфталеин – 1%-ный спиртовой раствор.

Подсолнечное масло (52% глицеридов линолевой кислоты и 29% – олеиновой).

Свинцовый глет  $\text{PbO}$  (красные кристаллы,  $\rho = 953 \text{ кг/м}^3$ ;  $M = 223$ ;  $T_{\text{разл.}} = 890^\circ\text{C}$ ).

Дифенилопропан ( $M = 228$ ;  $T_{\text{пл.}} = 156\text{--}157^\circ\text{C}$ ).

Касторовое масло (на 80–85% состоит из глицеридов рицинолевой кислоты).

Карбонат натрия ( $\rho = 2533 \text{ м}^3$ ;  $M = 105$ ;  $T_{\text{пл.}} = 852^\circ\text{C}$ ).

### **Приборы и оборудование**

Колба трехгорлая, емкостью 350 мл.

Холодильник обратный.

Мешалка механическая.

Термометр до  $250^\circ\text{C}$ .

Электроплитка.

Баня песчаная, воздушная.

Стакан фарфоровый, емкостью 500 мл.

Воронка стеклянная.

Трубочки стеклянные.

Стекля предметные.

Тигельки фарфоровые.

Фарфоровые чашки.

Бюретка на 25 мл.

Колбы конические на 250 мл.

### ***Получение сложных полиэфиров линейного строения***

Перед синтезом необходимо рассчитать количество исходных реагентов в граммах в соответствии с заданным рецептом и в расчете на

0,1...0,2 моль гидроксилсодержащего сырья. Рецепты для получения линейных полиэфиров приведены в табл. 4.

Таблица 4. Рецепты полиэфирных смол линейного строения

Номер рецепта	Компоненты, моль				
	Адипиновая кислота	Себаценовая кислота	Фталевый ангидрид	Этиленгликоль	Диэтиленгликоль
1	1,0	–	–	1,0	–
2	1,0	–	–	–	1,0
3	–	1,0	–	1,0	–
4	–	1,0	–	–	1,0
5	–	–	1,1	1,0	–
6	–	–	1,1	–	1,0
7	0,05	0,95	–	1,0	–
8	0,10	0,90	–	1,0	–
9	–	0,95	0,15	1,0	–
10	–	0,90	0,20	1,0	–
11	–	0,85	0,25	1,0	–
12	–	0,80	0,20	1,1	–
13	0,9	–	0,20	1,0	–
14	1,0	–	–	1,1	–
15	1,0	–	–	–	1,1

#### Методика проведения поликонденсации в расплаве (пригодна для всех рецептов)

В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром (должен быть погружен хотя бы на 0,5 см в реакционную среду), обратным холодильником и ловушкой Дина – Старка (для улавливания образовавшейся воды), загружают карбоксилсодержащий мономер (дикарбоновую кислоту или ангидрид) и гидроксилсодержащий мономер (диол, глицерин или пентаэритрит). Реакционную массу нагревают на песчаной или воздушной бане до температуры 175...185°C.

Стеклянной трубкой на предварительно взвешенные предметные стекла отбирают пробы реакционной смеси через следующие интервалы после достижения заданной температуры: 0 мин (немедленно после установления заданной температуры), 10 мин, 20 мин, 30 мин, 60 мин, 90 мин, 120 мин, 180 мин, 240 мин, 300 мин. По истечении 5 ч реакционную массу выливают в предварительно взвешенную фарфоровую чашку, охлаждают, взвешивают чашку с продуктом. Определяют выход полимера в



граммах (с учетом веса проб). Изучают свойства полиэфира по заданию преподавателя.

Возможно также проведение поликонденсации для всех рецептов в фарфоровом стакане, но эта методика особенно целесообразна для рецептов 5 и 6.

В фарфоровый стакан загружают фталевый ангидрид и этиленгликоль. Стакан плотно прикрывают опрокинутой стеклянной воронкой и нагревают на песчаной бане до 180...185°C. Через отверстие в воронке в расплав реакционной массы опускают термометр (подвесить на проволочке). Реакционную массу периодически перемешивают, возогнавшийся фталевый ангидрид стряхивают с воронки в стакан. Для изучения кинетики реакции в процессе синтеза полиэфира стеклянной трубкой отбирают пробы по 0,3...0,4 г с точностью до 0,001 г через интервалы времени: 0, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300 мин. После 5 ч реакционную массу охлаждают, взвешивают, определяют выход полиэфиров (в граммах и весовых %) с учетом веса проб. Затем проводят анализ продукта по заданию преподавателя.

### **Задание**

1. Провести поликонденсацию по одному из рецептов.
2. Определить выход полиэфира (в г и %).
3. Определить качественную растворимость полученного полиэфира.
4. Определить кислотное число для отобранных проб полимера в подходящем растворителе.
5. Построить кинетическую кривую в координатах «кислотное число – продолжительность процесса».
6. Рассчитать скорость процесса.
7. Рассчитать молекулярную массу полученного полиэфира по кислотному числу в последней пробе.
8. Определить температуру размягчения полимера по методу «кольцо и шар» или на латунном блоке.



### ***Получение сложных полиэфиров разветвленного строения***

Рецепты для получения сложных полиэфиров разветвленного строения приведены в табл. 5.

**Таблица 5. Рецепты для получения полиэфиров  
разветвленного строения**

<b>Компоненты (г, моль)</b>	<b>Рецепт 1</b>	<b>Рецепт 2</b>	<b>Рецепт 3</b>	<b>Рецепт 4</b>	<b>Рецепт 5</b>	<b>Рецепт 6</b>	<b>Рецепт 7</b>
Адипиновая кислота	1	—	—	—	—	—	—
Глицерин	—	2	—	179 г	28 г	—	—
Пентаэритрит	1	—	—	—	—	1	14,4 г
Фталевый ангидрид	—	3	—	33,8 г	44 г	1	25 г
Лимонная кислота	—	—	1	—	—	—	—
Свинцовый глёт	—	—	—	0,17% от глицерина	—	—	—
Этиленгликоль	—	—	1,3	—	—	—	—
Карбонат натрия	—	—	—	—	0,3 г	—	—
Касторовое масло	—	—	—	—	30 г	—	60,5 г
Масло подсолнечное	—	—	—	48,3 г	—	—	—
Растворители	Бензол: Этанол 1:1	Бензол: Этанол 1:1	Бензол: Этанол 1:1	Ксилол: Этанол 1:1	Толуол: Бутил- ацетат 1:1	Бензол: Этанол 1:1	Бензол: Этанол 1:1

### **Методика получения сложных полиэфиров разветвленного строения**

Рассчитывают загрузку реагентов в соответствии с рецептурой исходя из 0,1...0,2 моль гидроксилсодержащего реагента.

Согласно рецептам 1 и 6, в реакционную колбу прибора, изображенно-го на рис. 1, загружают расчетное количество адипиновой кислоты, или фта-левого ангидрида, и пентаэритрита, нагревают содержимое колбы на песча-ной или воздушной бане до 170...175°C. Сразу после сплавления отбирают первую пробу и включают мешалку. При перемешивании и установившейся температуре проводят поликонденсацию, отбирая пробы из реакционной массы стеклянной трубкой на предварительно взвешенные стекла через 10, 20, 30, 40, 60, 90, 120 и 180 мин после сплавления мономеров. В отобран-ных пробах определяют кислотные числа, одновременно отмечают количе-ство воды, выделившейся в приборе Дина – Старка. Поликонденсацию проводят до начала гелеобразования. По окончании процесса полимер переносят в фар-форовую чашку, охлаждают, после чего анализируют по заданию преподавателя.

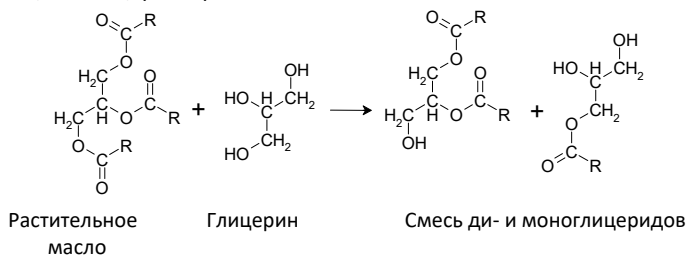
Согласно рецепту 2, расчетные количества глицерина и фталевого ангидри-да нагревают в течение 20...30 мин при перемешивании на воздушной или пес-чаной бане до 150...160°C. Сразу после сплавления и далее через 10, 20, 30, 60, 90, 120 и 180 минут после сплавления из реакционной массы отбирают пробы

(0,1...0,2 г), в которых определяют кислотное число. Одновременно отмечают количество воды, выделившейся в приборе Дина – Старка. Поликонденсацию проводят до кислотного числа 90...120. По окончании поликонденсации смолу выливают в фарфоровую чашку, охлаждают и взвешивают. Часть смолы помещают в фарфоровый тигель и нагревают при температуре 200...220°C до полного отверждения. Затем проводят анализ отвержденного и неотвержденного полиэфира по заданию преподавателя. Согласно рецепту 3, поликонденсацию этиленгликоля и лимонной кислоты проводят по описанной для рецепта 1 методике при температуре 150...155°C до получения продукта, образующего при охлаждении пробы хрупкую стеклообразную массу ( $\approx 90$  мин).

Для определения кинетики процесса через 10, 20, 30, 60 и 90 мин после получения однородной смеси из колбы отбирают пробы. Одновременно с отбором проб отмечают количество воды, выделившейся в приборе Дина – Старка.

Полимер охлаждают и взвешивают, определяют его конечное кислотное число и температуру плавления. Часть полиэфира отверждают в тигле при 180°C в течение 2 ч. Затем проводят анализ отвержденного и неотвержденного полиэфиров по заданию преподавателя.

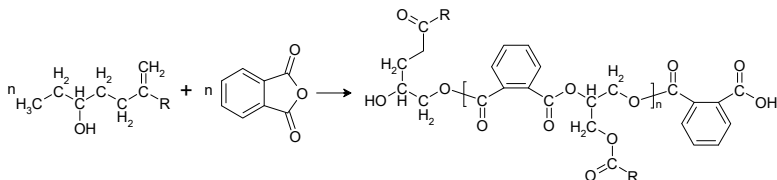
При получении модифицированных сложных полиэфиров, например глифталевых по рецептам 4 и 5, вначале проводят переэтерификацию глицерина растительным маслом по схеме:



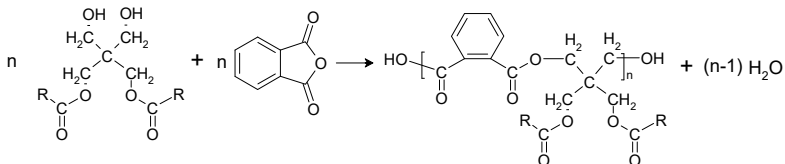
где R – радикал жирной кислоты.

В трехгорлую колбу вносят 15 г растительного масла, глицерин и катализатор, нагревают смесь до 170...180°C до полного совмещения компонентов. Через 30 мин добавляют оставшееся масло и фталевый ангидрид. При перемешивании нагревают реакционную массу до 200°C и выдерживают при этой температуре 20 мин до полного совмещения (при совмещении капля реакционной смеси прозрачна). Затем реакционную смесь нагревают до 240°C и ведут поликонденсацию в течение 50...60 мин. Про-

Поликонденсацию можно представить схемой:


$$\text{HOCH}_2\text{---}\underset{\text{CH}_2\text{OH}}{\overset{\text{CH}_2\text{OH}}{\text{C}}}\text{---CH}_2\text{OH} + \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R---C---O} \\ | \\ \text{H}_2\text{C---CH---CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{O---C---R} \quad \text{O---C---R} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ | \quad | \\ \text{H}_2\text{C---C---CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{R---C---O} \quad \text{O---C---R} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} + \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{HC---OH} \\ | \\ \text{O---CH}_2 \\ | \\ \text{R---C---O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$$

Повысив температуру реакционной смеси до 270°C, ведут поликонденсацию в течение 2,5 ч до кислотного числа 20. Процесс можно представить схемой:



27

Лаки на основе пентафталевой смолы готовят в лигроине, ксилоле, скипидаре, уайт-спирите и других растворителях.

### **Получение ненасыщенных сложных полиэфиров**

Рецепты для получения ненасыщенных сложных полиэфиров приведены в табл. 6.

Таблица 6. Рецепты для получения ненасыщенных сложных полиэфиров

Компоненты, моль (г)	Номер рецепта											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Диэтиленгликоль	1,1	–	–	20,3	–	–	1,1	–	1,1	–	1,1	1,1
Малеиновый альдегид	0,67	0,5	0,67	23,5	0,67	0,6	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	1
Фталевый ангидрид	0,33	–	0,33	35,4	0,33	0,2	0,2	0,2	0,2	0,5	0,5	–
Этиленгликоль	–	0,55	1,09	20,8	–	1,1	–	1,1	–	1,1	–	–
Дифенилолпропан	–	–	–	–	1,1	–	–	–	–	–	–	–
Адипиновая кислота	–	–	–	–	–	0,2	0,2	–	–	–	–	–
Себациновая кислота	–	–	–	–	–	–	–	0,2	0,2	–	–	–

Примечание. Растворитель для определения кислотного числа – этилацетат.

#### **Методика получения ненасыщенных сложных полиэфиров**

В реакционную колбу прибора, изображенного на рис. 5, загружают рассчитанные количества реагентов в соответствии с заданным рецептом. Реакционную массу нагревают на масляной или воздушной бане 50...90 мин до 160°C. При достижении в колбе температуры 100°C через трубку, почти доходящую до поверхности реакционной массы, начинают подачу инертного газа (азота или углекислого газа). При перемешивании реакционную массу нагревают до 195...200°C и продолжают поликонденсацию до кислотного числа 30...40 (в течение 1,5...2 ч).

Для определения кинетики поликонденсации через 30, 60, 120 и 180 мин после получения в реакционной колбе однородной смеси отбирают пробы, в которых определяют кислотное число, молекулярный вес и количество выделившейся воды.

По окончании поликонденсации смолу охлаждают до 90...100°C, вводят в нее 0,02% гидрохинона и перемешивают до растворения ингибитора. Смолу далее исследуют по заданию преподавателя.

### Задание

1. Получить ненасыщенный полиэфир по одному из рецептов.
2. Написать схемы реакций поликонденсации и отверждения.
3. Определить выход полиэфира (в г и вес. %).
4. Определить кислотное число для отобранных проб полимера в подходящем растворителе.
5. Построить кривые зависимости кислотного числа, молекулярной массы и количества выделившейся воды от продолжительности поликонденсации.
6. Провести отверждение полученной смолы с наполнителем или без него.
7. Объяснить роль компонентов, участвующих на всех стадиях процесса.



### Методика отверждения ненасыщенной полиэфирной смолы

Для отверждения применяют 35% мономера, 1% пероксида бензола и 0,01% диметиланилина (от смолы). В качестве отвердителей ненасыщенных смол можно применять стирол, метилметакрилат, винилацетат или смесь стирола с метилметакрилатом (1:1). В качестве наполнителей можно применять приведенные ниже вещества (в вес. % от полиэфира): кварцевая мука – 100...150; каолин – 60; мел – 60...100; тальк – 60...80.

После растворения гидрохинона в реакционную массу, содержащую ненасыщенный полиэфир, загружают 70% от рассчитанного для отверждения количества мономера и содержимое колбы перемешивают до полного растворения полиэфира в мономере. В оставшемся мономере отдельно готовят растворы пероксида бензоила и диметиланилина.

В фарфоровую чашку выливают раствор полиэфира в мономере и раствор перекиси бензоила в оставшемся мономере. К хорошо перемешанной смеси добавляют растворенный в мономере диметил анилин и после тща-

тельного перемешивания смесь заливают в пробирки. Пробирки предварительно необходимо обработать 10%-ным раствором кремнийорганического каучука в толуоле и высушить в термостате при 100°C. Фарфоровую чашку необходимо сразу после этого вымыть.

Отверждение проводят при комнатной температуре до тех пор, пока образец не начнет отслаиваться от пробирки. Если через сутки образцы не отверделись, можно поместить пробирки на 2...3 ч в термостат при 45...50°C.

В случае получения изделий с наполнителем последний вводят в раствор смолы после добавления раствора пероксида бензоила. Смесь хорошо перемешивают, добавляют раствор диметиланилина и тщательно перемешанную композицию помещают в подготовленные заранее пробирки.

## ***Изучение свойств сложных полиэфиров***

### **Определение кислотного числа полиэфира**

В две конические колбы помещают точно взвешенные навески полимера по 0,1...0,2 г, добавляя по 15...30 мл растворителя. После растворения навески титруют 0,1 н. спиртовым раствором едкого кали в присутствии фенолфталеина.

Анализируют две пробы, параллельно проводят контрольный опыт с тем же количеством растворителя, но без навески полимера. Из полученных результатов вычисляют среднее значение.

Кислотное число характеризуется количеством едкого кали в миллиграммах, которое необходимо для нейтрализации карбоксильных групп, содержащихся в 1 г анализируемого вещества. Кислотное число (КЧ) рассчитывают по формуле

$$\text{КЧ} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,00561 \cdot 1000}{q},$$

где  $V_1$  – объем 0,1 н. раствора щелочи, израсходованного на титрование рабочей пробы, мл;  $V_2$  – объем 0,1 н. раствора щелочи, израсходованного на титрование контрольной пробы, мл;  $F$  – поправочный коэффициент 0,1 н. раствора щелочи;  $q$  – навеска вещества, г; 0,00561 – титр 0,1 н. раствора КОН, г/мл.

### **Определение температуры размягчения по методу «кольцо и шар»**

Прибор состоит из двух стаканов, входящих один в другой. Наружный стакан, заполненный глицерином, служит термостатом. Во внутренний стакан помещен штатив с двумя пластинками. Верхняя пластинка имеет три отверстия, два из которых предназначены для колец, а среднее – для термостата. Нижняя пластинка служит для смягчения удара при падении шарика на дно стакана. На полимер, залитый в кольца, помещают шарики весом 3,45...3,55 г и диаметром 9,53 мм. Кольца из латуни имеют  $d_{\text{нар}} = 10,85$  мм,  $d_{\text{вн}} = 6,35$  мм и толщину стенки 2,25 мм. Штатив с пластинками укреплен в крышке. Кольца нагревают до 50°C, помещают на чистую стеклянную пластинку и заливают до краев расплавленным полимером. После охлаждения избыток полимера срезают горячим ножом. Кольца устанавливают на верхней пластинке прибора, поместив на поверхности полимера в кольцах шарики. Прибор нагревают со скоростью 1°C в минуту. Отмечают температуру, при которой шарик, провисая в слое полимера, коснется поверхности нижней пластины.

### **Определение температуры размягчения полимера на латунном блоке**

Латунный блок представляет собой цилиндр  $d = 35$  мм и  $h = 50$  мм, имеющий в центре отверстие для термометра. Блок устанавливают на плитке, вставляют в отверстие термометр. На верхнее основание блока наносят небольшое количество измельченного полимера тонким слоем. Латунный блок нагревают со скоростью 1°C в минуту и отмечают температуру, при которой полимер начинает плавиться и, наконец, совсем размягчается (интервал размягчения); температуру, при которой полимер меняет цвет, подвергается пиролизу.

### **Определение качественной растворимости полимеров**

В пробирки помещают примерно по 0,05 г измельченного полимера, в каждую приливают по 1 мл растворителей, принадлежащих разным классам органических соединений (нормальный углеводород,



ароматический углеводород, хлорированный углеводород, низший спирт, кетон, сложный эфир и т. д.).

Пробирки выдерживают при комнатной температуре в штативе, изредка встряхивая содержимое. По истечении двух часов записывают результаты растворимости (табл. 7). В случае частичного растворения или набухания полимера следует проверить растворимость его при нагревании. Для этого содержимое пробирок нагревают на водяной бане 15...30 мин при температуре кипения раствора и вновь отмечают растворимость.

Таблица 7. Качественная растворимость полимеров

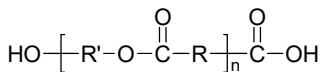
Условия растворимости	Гептан или гексан	Толуол или бензол	Хлороформ или $\text{CCl}_4$	Изопропанол или этанол	Ацетон или метилэтилкетон	Уксусная кислота	Этилацетат или бутилацетат
Комнатная температура							
Температура кипения раствора							

### Определение температуры каплепадения по Уббеллоде

Прибор состоит из термометра, ртутный шарик которого опущен в стеклянную чашку с отверстием в дне. Чашечка прикреплена к термометру с помощью металлической гильзы. Термометр с чашечкой укрепляют в пробирке, которая помещена в колбу с глицерином для равномерного нагрева. Перед определением чашечку вынимают из гильзы, ставят на стеклянную пластинку, вливают в нее расплавленный полимер. В расплавленный полимер помещают термометр и чашечку закрепляют в обойме гильзы. После застывания полимера прибор собирают и нагревают со скоростью  $1^\circ\text{C}$  в минуту. Температура, при которой капля расплавленного полимера проходит через отверстие в дне чашечки и падает на дно пробирки, считается температурой каплепадения.

### Определение молекулярной массы полимеров по концевым группам

Линейные полиэферы, имеющие строение



можно рассматривать как оксикислоты и определить их молекулярную массу по числу карбоксильных групп. Зная кислотное число такого полимера, определяемое титрованием полимера едким кали, можно вычислить молекулярную массу полимера по формуле

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

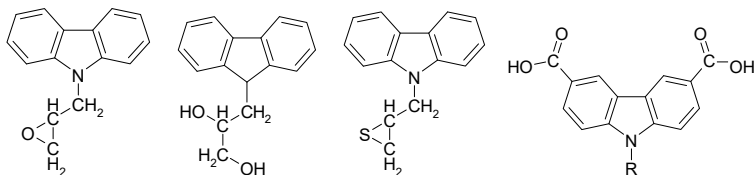
где 56 – молекулярный вес едкого калия; КЧ – кислотное число полимера, выраженное в миллиграммах едкого калия на 1 г полимера.

При синтезе полиэфиров не исключена возможность образования некоторого числа макромолекул, имеющих на концах либо две гидроксильные группы, либо две карбоксильные. С учетом этого более корректно определить содержание обеих концевых групп: гидроксильных (гидроксильное число, ГЧ) и карбоксильных (кислотное число, КЧ). Тогда формула для расчета:

$$M = \frac{56 \cdot 2 \cdot 1000}{\text{КЧ} + \text{ГЧ}}.$$

### **Сложные полиэфиры карбазольного ряда**

Наличие в структуре полиэфиров карбазолильных заместителей придает этим полимерам комплекс ценных технических свойств, позволяющих использовать их в составе фоточувствительных композиционных материалов. В качестве карбазолильных исходных реагентов в процессах полиэтерификации пригодны эпоксикарбазолилпропан (ЭКП, I), дигидроксикарбазолилпропан (ДГКП, II), карбазолилтииран (КТ, III), а также 9-алкилкарбазол-3,6-дикарбоновые кислоты (9-АКДКК, IV):



где R =  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $-\text{HC}_4\text{H}_9$  или  $-\text{HC}_5\text{H}_{11}$ .

### Сложные полиэфиры эпоксикарбазолил- и дигидроксикарбазолил-пропанов

В табл. 8 приведены условия для получения полиэфиров из ЭКП или ДГКП с дикарбоновыми кислотами.

Таблица 8. Условия для получения сложных полиэфиров из ЭКП и ДГКП

Номер рецепта	Загрузка реагентов, г (моль)		Температура, °C	Продолжительность процесса, мин
	Карбазолильный реагент	Дикарбоновая кислота		
1	ЭКП; 11,15 (0,05)	Адипиновая; 7,3 (0,05)	170	500
2	ЭКП; 11,15 (0,05)	Адипиновая; 7,3 (0,05)	180	370
3	ЭКП; 11,15 (0,05)	Адипиновая; 7,3 (0,05)	190	300
4	ЭКП; 11,15 (0,05)	Себациновая; 10,1 (0,05)	170	500
5	ЭКП; 11,15 (0,05)	Себациновая; 10,1 (0,05)	180	370
6	ЭКП; 11,15 (0,05)	Себациновая; 10,1 (0,05)	190	300
7	ЭКП; 11,15 (0,05)	Фталевая; 8,3 (0,05)	170	380
8	ЭКП; 11,15 (0,05)	Фталевая; 8,3 (0,05)	180	380
9	ЭКП; 11,15 (0,05)	Фталевая; 8,3 (0,05)	190	360
10	ДГКП; 12,05 (0,05)	Себациновая; 10,1 (0,05)	180	360
11	ДГКП; 12,05 (0,05)	Адипиновая; 7,3 (0,05)	180	380
12	ДГКП; 12,05 (0,05)	Фталевая; 8,3 (0,05)	180	380

#### Методика проведения процесса

Поликонденсацию ЭКП и ДГКП с дикарбоновыми кислотами проводят в расплаве в приборе, изображенном на рис. 4.

В трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником, ловушкой Дина – Старка и термометром, смешивают исходные реагенты в соотношении 1:1 (моли), нагревают колбу до 150°C, расплавляют реагенты, после чего включают перемешивающее устройство и нагревают реакционную массу до заданной температуры, выдерживая ее с точностью  $\pm 0,5^\circ\text{C}$  вплоть до завершения процесса. Завершенность поликонденсации контролируют по кислотному числу.

Для определения кислотного числа отбирают пробы из реакционной массы, начиная от установления постоянной температуры через 15, 30, 45 и 60 мин и далее через 90, 120, 150, 180, 240, 300, 360 мин вплоть до практически не изменяющегося кислотного числа. Полученный полиэфир в расплавленном состоянии сливают в предварительно взвешенную фарфоровую чаш-

ку, охлаждают до комнатной температуры и изучают свойства полимера по заданию.

### Задание

1. Получить полиэфир по одному из рецептов, написать схему реакции его образования.
2. Определить выход полиэфира в г и % от суммы загруженных мономеров (с учетом навесок, отобранных для определения кислотного числа).
3. Определить кислотное число в отобранных пробах и для конечного продукта построить график в координатах «кислотное число – продолжительность процесса».
4. Рассчитать молекулярную массу полиэфира по кислотному числу в последней пробе.
5. Определить температуру размягчения полученного полиэфира по методу «кольцо и шар».
6. Определить адгезию пленок полученных полиэфиров методом решетчатого надреза.
7. Определить эластичность пленок по шкале гибкости.



### Сложные полиэфиры карбазоилтиирана

В табл. 9 приведены условия для получения полиэфиров из КТ и карбоновых кислот поликонденсацией в растворе органического растворителя.

Таблица 9. Условия для получения полиэфиров из КТ

Номер рецепта	Загрузка реагентов, г (моль)		Растворитель, мл/г КТ	Температура, °C	Продолжительность процесса, ч
	КТ	Дикарбоновая кислота			
1	КТ – 11,95 (0,05 моль)	Себациновая – 10,1 (0,05 моль)	Декалин, 25	140	15
2	КТ – 11,95 (0,05 моль)	Фталевая – 8,3 (0,05 моль)	Декалин, 25	140	12
3	КТ – 11,95 (0,05 моль)	Адипиновая;	Декалин, 25	140	12
4	КТ – 11,95 (0,05 моль)	Адипиновая – 7,3	о-Ксилол, 10	140	14

		(0,05 моль)			
--	--	-------------	--	--	--

Продолжение табл. 9

Номер рецепта	Загрузка реагентов, г (моль)		Растворитель, мл/г КТ	Температура, °С	Продолжительность процесса, ч
	КТ	Дикарбоновая кислота			
5	КТ – 11,95 (0,05 моль)	Себациновая – 10,1 (0,05 моль)	о-Ксилол, 10	140	14
6	КТ – 11,95 (0,05 моль)	Фталевая – 8,3 (0,05 моль)	о-Ксилол, 10	140	14
7	КТ – 11,95 (0,05 моль)+5% масс. л-толуолсульфокислоты	Адипиновая – 7,3 (0,05 моль)	Декалин, 25	140	6

### Методика проведения поликонденсации

Поликонденсация КТ с дикарбоновыми кислотами в приборе, изображенном на рис. 4.

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, ловушкой Дина – Старка и термометром, заливают отмеренное количество растворителя, загружают отвешенное количество дикарбоновой кислоты. Подогревают реакционную массу до 100...120°C, включают мешалку и добиваются полного растворения кислоты. После этого в раствор загружают КТ в соотношении КТ:дикарбоновая кислота 1:1 (моли). Доводят температуру реакционной массы до 140°C и выдерживают эту температуру ( $\pm 0,5^\circ\text{C}$ ) до полного завершения процесса. Завершенность поликонденсации контролируют по кислотному числу. Для определения кислотного числа из реакционной массы отбирают пробы через 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360, 400, 540 и 600 мин от момента установления рабочей температуры ( $140 \pm 0,5^\circ\text{C}$ ).

Добавление катализатора поликонденсации – л-толуолсульфокислоты из расчета 5% масс. от загруженного КТ существенно сокращает продолжительность процесса.

Полученный полиэфир в растворенном состоянии сливают в предварительно взвешенную фарфоровую чашку, охлаждают до комнатной температуры и изучают свойства по заданию преподавателя.

## Задание

1. Получить полиэфир по одному из рецептов табл. 6 и написать схему его образования.
2. Определить выход полиэфира в г и % от суммы мономеров (с учетом навесок, отобранных для определения кислотного числа).
3. Определить кислотное число в отобранных пробах и для конечного продукта.
4. Построить графическую зависимость кислотного числа от продолжительности процесса и рассчитать константу скорости процесса взаимодействия КТ с дикарбоновой кислотой в начальной стадии и на завершающей стадии.
5. Рассчитать молекулярную массу полиэфира по кислотному числу в последней пробе.
6. Определить температуру размягчения полиэфира.



## Полиарилаты карбазольного ряда

Заменив традиционно использующиеся при синтезе сложных полиэфиров адипиновую, себациновую и фталевую кислоты на 9-алкилкарбазол-3,6-дикарбоновые кислоты (9-АКДКК), можно получить термостойкие сложные полиэфиры, способные длительно работать практически без потери массы до 220...235°C.

В табл. 10 приведены условия для получения термостойких сложных полиэфиров карбазольного ряда.

Таблица 10. Условия для получения полиарилатов карбазольного ряда

Но- мер ре- цепта	Загрузка реагентов, г (моль)		Растворитель, мл/г КТ	Температура, °С	Продолжительность процесса, ч
	Карбазо- лилпропан	9-АКДКК			
1	2	3	4	5	6
1	ЭКП – 2,07 (0,0093)	9-метилкарбазол- 3,6-дикарбоно- вая – 2,5 (0,0093)	Диметилфор- мамид, 100	140	20

Но- мер ре- цепта	Загрузка реагентов, г (моль)		Растворитель, мл/г КТ	Температура, °С	Продолжительность процесса, ч
	Карбазо- лилпропан	9-АКДКК			
1	2	3	4	5	6
2	ЭКП – 1,95 (0,0087)	9-этилкарбазол- 3,6-дикарбоно- вая – 2,46 (0,0087)	Диметилфор- мамид, 100	140	20
3	ЭКП – 1,8 (0,0080)	9-бутилкарбазол- 3,6-дикарбоно- вая – 2,48 (0,0080)	Диметилфор- мамид, 100	140	20
4	ЭКП – 1,7 (0,0076)	9-н-амилкарбазол- 3,6-дикарбоно- вая – 0,46 (0,0076)	Диметилфор- мамид, 100	140	20
5	ЭКП – 0,34 (0,0015)	9-н-амилкарбазол- 3,6-дикарбоно- вая – 0,49 (0,0015)	Диметилфор- мамид, 25	140	20
6	ЭКП – 3,9 (0,0175)	9-этилкарбазол- 3,6-дикарбоно- вая – 5,0 (0,0146)	Диметил- сульфоксид, 25	170	14
7	ДГКП – 2,1 (0,0088)	9-этилкарбазол- 3,6-дикарбоно- вая – 2,5 (0,0088)	Диметилфор- мамид, 100	140	24
8	ДГКП – 2,0 (0,0085)	9-этилкарбазол- 3,6-дикарбоно- вая – 2,5 (0,0088)	Диметил- сульфоксид, 25	170	20,5

#### Методика получения полиарилатов карбазольного ряда

Синтез полиарилатов проводили поликонденсацией мономеров, взятых в соотношении 1:1 (моль), в среде органического растворителя на установке, приведенной на рис. 4. В трехгорлой колбе с обратным холодильником, мешалкой, ловушкой Дина – Старка и термометром растворяют смесь мономеров в органическом растворителе при нагревании и перемешивании. При непрерывном перемешивании и постоянной температуре поликонденсацию ведут до практически не изменяющегося кислотного числа. Для контроля завершенности процесса из реакционной массы отбирают пробы через 30, 60, 120, 180, 240, 300, 360 мин и далее 1 раз в час, начиная от установившегося температурного режима на заданном уровне ( $\pm 0,5^\circ\text{C}$ ). После завершения поликонденсации продукты выделяют высаживанием из раствора в воду с последующим переосаждением из раствора в диоксане водой. Кон-

тролируют чистоту продуктов методом тонкослойной хроматографии (ТСХ: сорбент – силуфол; элюент – бензол:ацетон 9:1). Далее изучают свойства полиэфиров по заданию.

## Задание

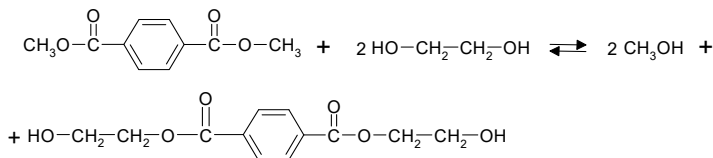
1. Получить полиарилат карбазольного ряда по одному из рецептов и написать схему образования полиарилата.
2. Определить качественную растворимость полученного полиэфира.
3. Определить кислотное число отобранных проб и конечного очищенного полиэфира.
4. Построить графическую зависимость кислотного числа от продолжительности поликонденсации, а также зависимость  $\frac{1}{1-p}$  от продолжительности процесса ( $p$  – степень завершенности процесса).
5. Рассчитать молекулярную массу полиарилата по кислотному числу в продукте реакции.
6. Провести термогравиметрический анализ полученного после очистки полиарилата.



## Получение полиэтилентерефталата

Сложный полиэфир терефталевой кислоты и этиленгликоля – полиэтилентерефталат (ПЭТФ) – получают взаимодействием диметилтерефталата с этиленгликолем в расплаве. Процесс протекает в две стадии.

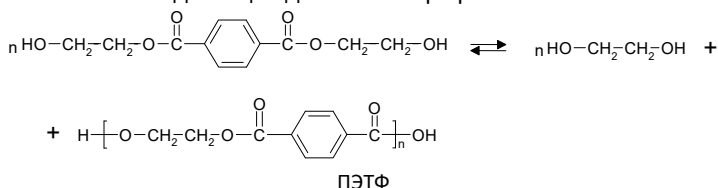
1. Перезэтерификация диметилтерефталата этиленгликолем с образованием дигликольтерефталата:



ди-(β-оксиэтил)-терефталат (дигликольтерефталат)



## 2. Гомополиконденсация дигликольтерефталата:



### Исходные реагенты

Диметилтерефталат – 7,76 г (0,04 моль).

Этиленгликоль – 5,89 г (0,09 моль).

Ацетат цинка – 0,03 г.

Прибор для проведения процесса представлен на рис. 7.

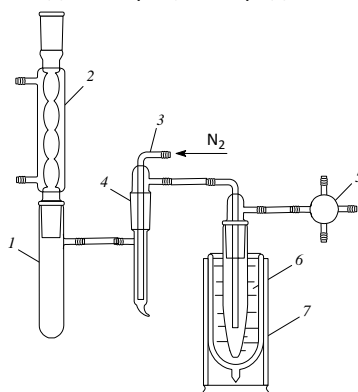


Рисунок 7. Схема установки для получения полиэтилентерефталата:

1, 6 – ловушка; 2 – холодильник; 3 – трубка для подачи азота; 4 – реакционная пробирка; 5 – трехходовый кран; 7 – сосуд Дьюара.

### Методика проведения процесса

#### *Переэтерификация диметилтерефталата*

В реакционную пробирку из тугоплавкого стекла прибора, изображенного на рис. 7, загружают диметилтерефталат и этиленгликоль с растворенным в нем ацетатом цинка. Пробирку погружают в баню со сплавом Вуда и нагревают до 190...195°C в токе инертного газа. Метилловый спирт, выделя-

ющийся из реакционной смеси в процессе переэтерификации, который длится 3...4 ч, конденсируется в ловушке. Затем температуру поднимают до 197...198°C в течение 2...3 ч и отгоняют избыток этиленгликоля, постепенно повышая температуру до 260...270°C.

После отгонки этиленгликоля реакционную пробирку с полученной реакционной массой охлаждают в токе азота, постепенно извлекая из бани со сплавом Вуда. (Пробирку необходимо в процессе охлаждения обернуть стеклотканью или асбестовой тканью для предохранения рук от осколков стекла в случае растрескивания пробирки.)

#### *Гомополиконденсация дигликольтерефталата*

Реакцию поликонденсации проводят в той же реакционной пробирке, в которой получен и находится дигликольтерефталат, удалив из нее воздух попеременным эвакуированием и заполнением азотом. Затем пробирку нагревают до температуры плавления массы, опускают капилляр, осторожно переключают трехходовой кран на вакуум и продолжают нагревание смеси до 250...260°C при остаточном давлении 1...2 мм рт.ст.

В процессе поликонденсации происходит выделение этиленгликоля, который собирают в ловушке, погруженной в сосуд Дьюара с охлаждающей смесью (от -20 до -30°C). При этом наблюдается увеличение вязкости расплава, что оценивают визуально по увеличению скорости прохождения через расплав пузырьков азота. Смесь нагревают до прекращения выделения этиленгликоля и получения наибольшей вязкости расплава. После этого кран переключают на подачу азота, капиллярную трубку поднимают выше поверхности расплава и удаляют баню.

Пробирку охлаждают в токе азота, обернув ее стеклотканью (или асбестовой тканью). После этого пробирку осторожно разбивают и извлекают полимер. Далее изучают свойства полимера по заданию преподавателя.

### **Задание**

1. Определить выход полимера (в г).
2. Определить температуру плавления полимера.
3. Определить растворимость полимера.
4. Результаты работы целесообразно оформить в виде табл. 11.

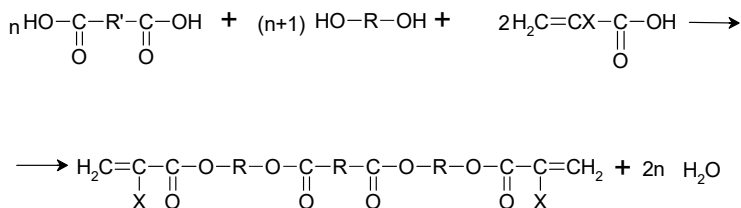


Таблица 11. Условия и результаты эксперимента синтеза  
полиэтилентерефталата

Загрузка				Ацетат цинка, г	Условия перезэтерификации		Условия поликонденсации		Выход полиэфира, г	Температура плавления, °С
Диметил- терефталат		Этилен- гликоль			Температура, °С	Продолжи- тельность, ч	Температура, °С	Продолжи- тельность, ч		
г	моль	г	моль							

### Получение полиэфиракрилатов

Полиэфиракрилаты – ненасыщенные полиэфиры, синтезируемые поликонденсацией гликолей и глицерином с предельными алифатическими или ароматическими кислотами (или их ангидридами) в присутствии одноосновных ненасыщенных кислот акрилового ряда:



где X = H, CH<sub>3</sub>, галоген, C≡N.

Реакция проводится в среде инертных растворителей (бензол, толуол) в присутствии катализаторов кислотного типа, ингибиторов полимеризации (гидрохинон, бензохинон, CuCl и др.). Вода в ходе процесса выводится из сферы реакции азеотропной отгонкой. Молекулярная масса полиэфиракрилатов определяется соотношением двухосновной и одноосновной кислот. По внешнему виду они представляют жидкие или низкоплавные вещества, что свидетельствует о невысокой молекулярной массе (300...5000).

Отверждение полиэфиракрилатов проводят в блоке в присутствии инициаторов радикальной полимеризации. Для отверждения при комнатной температуре применяют бинарные иницирующие системы

(перекись бензоила – диметиланилин; гидропероксид кумола – нафтенат кобальта и др.). Они способны к сополимеризации с различными мономерами (стирол, метилметакрилат и др.), а также с полиэфирмалеинатами.

Полимеризуясь в присутствии инициаторов радикальной полимеризации, олигомерные полиэфиракрилаты превращаются в неплавкие и нерастворимые трехмерные полимеры. В зависимости от химического строения исходного олигомера полиэфиракрилаты после отверждения представляют собой твердые стеклообразные или эластичные материалы.

В табл. 12 приведены рецепты для получения полиэфиракрилатов в лабораторных условиях.

Таблица 12. Рецепты для получения полиэфиракрилатов

Компоненты, г (моль)	Рецепт 1	Рецепт 2	Рецепт 3
Этиленгликоль	12,4 (0,2)	–	–
Диэтиленгликоль	–	15,9 (0,15)	–
Триоксиэтиленгликоль	–	–	15,1 (0,1)
Метакриловая кислота	18,9 (0,22)	8,6 (0,1)	–
Хлорангидрид метакриловой кислоты	–	–	23,0 (0,22)
Фталевый ангидрид	14,8 (0,1)	14,8 (0,1)	–
Гидрохинон	0,2	0,09	–
Толуол	50 мл	60 мл	–
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ρ = 1,84 г/см <sup>3</sup> )	1,25	–	–
n-толуолсульфокислота	–	1,58	–
NaOH	–	–	16,8 (0,42)
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (50% раствор)	14 (сухого)	5 (сухого)	–
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (безводный)	50	50	50
Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	–	–	0,1
HCl (1% раствор)	–	–	200 мл
NaCl	–	25	–

### Приборы и оборудование

Трехгорлая колба емкостью 250 мл.

Механическая мешалка.

Ловушка Дина – Старка.

Обратный холодильник.

Капельная воронка емкостью 150...200 или 50...100 мл.

Термометр 0...150 °С.

Делительная воронка емкостью 250 мл.

Весы аналитические.

Цилиндр мерный на 50 мл.

Колонка, заполненная активированным оксидом алюминия.

Гидрозатвор.

Механическое перемешивающее устройство.

Электроплитка.

Баня глицериновая или масляная.

### Методика проведения синтеза

Согласно рецептам 1 и 2 табл. 12, в чистую сухую трехгорлую колбу, снабженную мешалкой с гидрозатвором и термометром, загружают необходимое количество толуола, включают мешалку и через боковой тубус вводят этиленгликоль (в рецепте 1) или диэтиленгликоль (в рецепте 2), фталевый ангидрид, гидрохинон, метакриловую кислоту, серную кислоту (в рецепте 1) или п-толуолсульфокислоту (в рецепте 2). Смесь тщательно перемешивают, присоединяют ловушку Дина – Старка с холодильником (прибор для поликонденсации представлен на рис. 4) и нагревают реакционную смесь до 110...115°C на глицериновой или масляной бани. Реакцию проводят в этих условиях в течение 8...9 ч, периодически отмечая в ловушке количество выделившейся воды. По окончании выделения воды реакцию поликонденсации заканчивают, охлаждая реакционную массу до комнатной температуры. Затем, согласно рецепту 1, реакционную массу при перемешивании нейтрализуют подачей через боковой тубус из капельной воронки 50%-ного раствора соды и промывают дистиллированной водой. Раствор олигоэфира в толуоле отделяют в делительной воронке от водного слоя, подсушивают олигоэфир добавлением безводного сульфата натрия, после чего отгоняют растворитель при 50...60°C и остаточном давлении 5...10 мм рт. ст.

Полученный олигоэфиракрилат можно также очистить, пропуская 30%-ный раствор в толуоле через колонку, заполненную активированным оксидом алюминия. После этого растворитель отгоняют.

Согласно рецепту 2, по окончании синтеза реакционную массу, охлажденную до комнатной температуры, промывают 10%-ным водным раствором NaCl, нейтрализуют, приливая из делительной воронки 10%-ный водный раствор NaCl, содержащий 5%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , и окончательно промывают 5%-ным раствором NaCl. Нейтрализованный толуольный раствор олигоэфира сушат

безводным сульфатом натрия, после чего отгоняют растворитель при 50...60°C и остаточном давлении 5...10 мм рт. ст.

В случае необходимости очистку продукта можно проводить пропусканьем 30%-ного раствора в толуоле через колонку, заполненную активированным оксидом алюминия. Толуол после этого отгоняют при пониженном давлении (5...10 мм рт. ст., температура 50...60°C).

Согласно рецепту 3 в трехгорлую колбу вносят триоксиэтиленгликоль –  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ , водный раствор едкого натра и полухлористую медь для стабилизации хлорангидрида метакриловой кислоты и образующегося эфира.

Реакционную смесь охлаждают до 0°C, после чего при энергичном перемешивании приливают по каплям необходимое количество хлорангидрида метакриловой кислоты так, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 0°C. По окончании введения хлорангидрида реакционную смесь перемешивают в течение 3...4 ч при комнатной температуре. Образовавшийся эфирный слой отделяют, тщательно отмывают от щелочи разбавленной соляной кислотой и промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции. Промытый эфир сушат над прокаленным сульфатом натрия, после чего перегоняют при остаточном давлении 2 мм рт. ст.

### Задание:

1. Получить олигоэфиракрилат по одному из рецептов.
2. Определить количество воды, выделяющейся в ходе реакции.
3. Определить выход эфира (в г и вес. % от фталевого ангидрида).
4. Определить эфирное число.
5. Определить бромное число.
6. Определить растворимость продукта в органических растворителях.
7. Построить кривую зависимости количества выделившейся воды от продолжительности реакции.
8. Провести отверждение олигоэфира по одному из вариантов холодным или горячим способом.



## **Отверждение полиэфиракрилатов**

Отверждение полиэфиракрилатов в условиях переработки их в изделия обычно проводят в блоке в присутствии инициаторов радикальной полимеризации при атмосферном давлении в отсутствии непредельных летучих мономеров. При этом не образуются побочных продуктов и объем реакционной смеси изменяется незначительно. Отверждение ускоряется при нагревании до 50...120°C.

### **Горячее отверждение полиэфиракрилатов**

В слегка нагретом олигоэфире растворяют пероксид бензоила (1 вес. % от олигоэфира), смесь тщательно размешивают. Приготовленным составом заполняют формы (стеклянные пробирки или ампулы, фарфоровые тигли), предварительно обработанные 10%-ным раствором полиизобутилена в толуоле и высушенные в термошкафу при 90...100°C.

Отверждение олигоэфира проводят в термостате при 80°C до получения твердого прозрачного продукта, который легко извлекается из формы.

Отвержденный олигоэфир исследуют на растворимость в органических растворителях.

### **Холодное отверждение полиэфиракрилатов**

В нагретый олигоэфир вносят рассчитанное количество диметиланилина (0,3 вес. % от олигоэфира), а затем быстро добавляют пероксид бензоила. Смесь тщательно размешивают и разливают в предварительно подготовленные формы (как и при горячем отверждении). Формы с приготовленным составом выдерживают на воздухе до получения твердого прозрачного продукта. В качестве бинарной иницирующей системы можно также использовать гидропероксид изопропилбензола (кумола) и нафтенат кобальта.

Определяют качественную растворимость отвержденного олигоэфиракрилата.

## **Глава 2. Получение полиамидов**

Согласно докладу британского аналитического агентства AMI, к 2010 г. потребление полиамидов в Европе достигнет 986 тыс. т, в то время как в 2006 г. этот показатель составил 863 тыс. т в год. Этот показатель прироста равняется примерно 3,4%, что несколько ниже показателя, отмеченного за последние три года (3,7%).

Показатель прироста спроса на смолы и компаунды на основе полиамидов к 2010 г. увеличится на 3,7%, что объясняется ростом уровня ВВП в странах Европы.

Основными потребителями полиамидов в Европе являются производители деталей для автомобилей методом литья под давлением. На их долю приходится 29,9% от совокупного объема потребления. В последние годы полиамиды успешно заменили металл в ряде производств.

Согласно докладу AMI, спрос на полиамиды в сфере автомобилестроения будет увеличиваться на 4% в год, несмотря на то что в Европе не ожидается расширения производства автомобилей.

Вторым крупным потребителем полиамидов выступает электротехнический сектор. В 2006 г. на его долю пришлось 21,8% произведенных полиамидов. Ожидается, что темп роста спроса в этом секторе к 2010 г. составит 2,5%.

Отмечено, что в течение последних пяти лет основными потребителями полиамидов были производители автомобилей, электроники и упаковочных материалов. Специалисты отмечают увеличение концентрации потребления полиамидов. К примеру, на долю 100 крупнейших компаний в 2006 г. пришлось около 280 тыс. т, или 32%, от совокупного спроса.

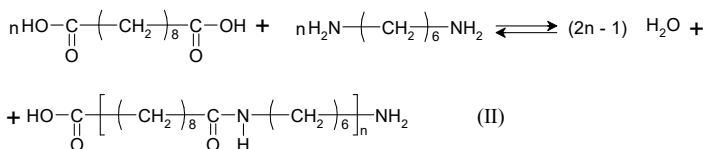
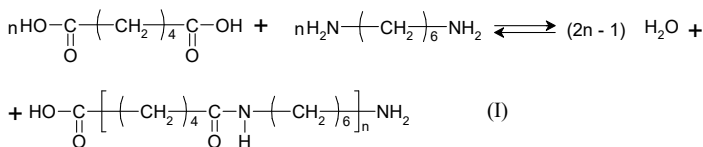
По результатам 2008 г. рынок литьевых полиамидов в России оценивался примерно в 24 тыс. т. Сегодня можно предположить, что по итогам 2009 г., объем рынка не превысит 12...14 тыс. т. Таким образом имеется существенный спад в 40...50%.



## 2.1. Получение полиамидов методом равновесной поликонденсации

Образование полиамидов гомополиконденсацией аминокислот (например, 7-аминогептановой, 11-аминоундекановой), а также дикарбоновых кислот с диаминами протекает с выделением воды, и ввиду небольших значений константы равновесия реакция поликонденсации имеет обратимый и равновесный характер.

Процесс протекает по ступенчатому механизму. Каждая ступень взаимодействия двух функциональных группировок равноценна и требует приблизительно одинаковой энергии активации. Все продукты, образующиеся на промежуточных стадиях реакции, представляют собой устойчивые бифункциональные соединения, обладающие, в свою очередь, способностью реагировать друг с другом. Рост цепи происходит не только вследствие взаимодействия молекул исходных веществ, которые довольно быстро расходуются, но в большей степени в результате поликонденсации образовавшихся промежуточных продуктов. Примером таких процессов является получение полигексаметиленадипинамида (I) и полигексаметиленсебацинамида (II):



Скорость процесса зависит в основном от температуры, увеличиваясь с ее повышением. Молекулярная масса полиамидов определяется продолжительностью поликонденсации и соотношением исходных реагентов. Избыток любого из реагентов способствует образованию цепей полиамидов, на концах которых находятся группы, присутствующие

в избыточном реагенте, что приводит к прекращению роста и, как следствие, к снижению молекулярной массы полиамида.

Для получения наиболее высокомолекулярного полимера при взаимодействии дикарбоновых кислот с диаминами оба компонента должны присутствовать в реакционной системе в строго эквимолекулярных количествах. Практически эквимольность достигается проведением поликонденсации в две стадии. Сначала при взаимодействии диаминов с дикарбоновыми кислотами получают соли, например соль адипиновой кислоты и гексаметилендиамина – соль АГ или соль себаценовой кислоты и гексаметилендиамина – соль СГ, а затем осуществляют поликонденсацию этих солей. Поликонденсация солей протекает практически до конца и по достижении равновесия образуется полимер, содержащий менее 1% низкомолекулярных соединений.

В табл. 13 приведены рецепты для получения полиамидов.

Таблица 13. Рецепты для получения полиамидов

Компоненты, моль	Номер рецепта								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Адипиновая кислота	0,3	–	0,5	–	–	–	–	–	0,3
Себаценовая кислота	–	0,3	–	0,5	–	–	–	–	0,3
Гексаметилендиамин	0,25	0,25	–	–	0,03	0,02	0,02	0,02	0,5
м-Фенилендиамин	–	–	0,5	0,5	–	–	–	–	–
Дихлорангидрид адипиновой кислоты	–	–	–	–	0,03	–	0,02	–	–
Дихлорангидрид себаценовой кислоты	–	–	–	–	–	0,02	–	0,02	–
Этиловый спирт, мл	400	400	–	–	–	–	–	–	400
Трикрезол, мл	100	100	200	200	100	100	100	100	100
NaOH	–	–	–	–	0,06	0,04	0,08	0,08	–
Бензол, мл	–	–	–	–	200	–	150	150	–
Ацетон, мл	–	–	–	–	200	200	200	200	–
Четыреххлористый углерод, мл	–	–	–	–	–	80	–	–	–

### Методика проведения процесса получения полиамидов

Согласно рецептам 1, 2 и 9, процесс получения полиамидов начинают с получения соли АГ (СГ) с последующей ее поликонденсацией.

*Получение соли адипиновой кислоты и гексаметилендиамина (себацдиновой кислоты и гексаметилендиамина)*

В стакане емкостью 1000 мл в 300 мл спирта растворяют 0,25 моль адипиновой (себацдиновой) кислоты. Отдельно в 100 мл 70%-ного спирта растворяют 0,25 моль гексаметилендиамина. Постепенно при перемешивании добавляют раствор гексаметилендиамина в раствор кислоты. Реакционная смесь при смешении растворов разогревается. Горячий раствор медленно охлаждают и выделившуюся при этом соль АГ (СГ) отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают спиртом и сушат при 60...70°C до постоянной массы.

*Поликонденсация соли адипиновой кислоты и гексаметилендиамина (себацдиновой кислоты и гексаметилендиамина)*

Прибор для проведения поликонденсации соли АГ (СГ) представляет собой пробирку из толстостенного термостойкого стекла с отводной трубкой. Пробирка плотно закрывается пробкой, в которую вставлена трубка для подачи инертного газа. Конец трубки для ввода газа должен находиться выше уровня расплава на 10...15 мл. Отводную трубку для наблюдения за скоростью подачи газа соединяют с промывной склянкой, в которой находится вода. Скорость подачи газа 3...4 пузырька в 1 с. Прибор для получения полиамидов представлен на рис. 8.

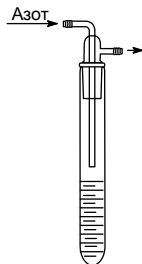


Рисунок 8. Прибор для получения полиамидов

Согласно рецептам 1 и 2, потребуются 4 пробирки. В каждую пробирку помещают навеску соли АГ (СГ), затем добавляют 0,05; 0,075 и 0,1 моль адипиновой (себацдиновой) кислоты на 1 моль загруженной соли. Содержимое пробирок перемешивают. Все пробирки помещают в баню, закрепив в вертикальном состоянии, закрывают герметично и соединяют с промывной склянкой. Осторожно подают через трубку азот для удаления воздуха инертным газом. Далее пробирки нагревают в токе азота в течение 4 ч при темпе-

ратуре 260...270°C. Расплав полученных полиамидов выливают в предварительно взвешенные фарфоровые чашки, охлаждают до комнатной температуры и взвешивают. Согласно рецепту 9, получают смешанные полиамиды из солей АГ и СГ. Для этого на стадию поликонденсации в пробирки загружают смесь солей АГ и СГ в разных соотношениях (например, 0,15 моль соли АГ и 0,1 моль соли СГ). Методика получения солей и проведения поликонденсации аналогична описанным для рецептов 1 и 2.

Далее изучают свойства полиамидов по заданию преподавателя.

### Задание

1. Написать реакции образования соли АГ (СГ) и полиамида.
2. Определить выход соли АГ (СГ) в г и вес. % от мономеров.
3. Определить температуру плавления соли АГ (СГ) и pH 1%-ного водного раствора соли.
4. Провести поликонденсацию соли АГ (СГ) по одному из вариантов (1 или 2) без добавки и с добавкой адипиновой (себациновой) кислоты или поликонденсацию смеси солей АГ и СГ согласно рецепту 9.
5. Определить выход полиамида (в г и вес. %) во всех опытах и его растворимость.
6. Определить вязкость  $[\eta]$  полученных полиамидов в крезоле.
7. Определить молекулярный вес полиамидов по концевым группам и по  $[\eta]$ .
8. Рассчитать степень поликонденсации и молекулярный вес полиамидов.



Согласно рецептам 3 и 4, поликонденсацию проводят на установке, изображенной на рис. 9.

В трехгорлой колбе тщательно перемешивают диамин и кислоту, в течение 10...15 мин подают инертный газ, после чего содержимое колбы нагревают в токе инертного газа при 250°C в течение 4 ч. Через 0,5; 1,0; 1,5; 2; 3 и 4 ч после расплавления смеси из колбы при помощи стеклянной трубки (не прекращая подачи инертного газа) отбирают пробы по 5...6 г.

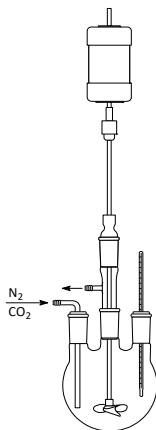


Рисунок 9. Прибор для поликонденсации в токе инертного газа и вакуума

Пробы растворяют в трикрезоле и для очистки от мономеров пересаждают в спирт. Полимер отфильтровывают на стеклянном фильтре, промывают спиртом и сушат при 60...70°C. Высушенные полимеры анализируют по заданию преподавателя.

### Задание

1. Получить полиамид по одному из рецептов (3 или 4).
2. Написать схему реакции поликонденсации.
3. Определить выход полимера (в г или вес. % от навески мономеров).
4. Определить содержание концевых групп и  $[\eta]$  в пробах и конечном продукте. Вязкость полимеров определяют в крезоле.
5. По содержанию концевых групп и  $[\eta]$  рассчитать молекулярные веса и степень поликонденсации.
6. Построить графики зависимости  $[\eta]$ , молекулярного веса и степени поликонденсации от продолжительности поликонденсации.



## 2.2. Получение полиамидов методом неравновесной поликонденсации

Согласно рецептам 5 и 6, полигексаметиленадипинамид и полигексаметиленсебацинамид соответственно получают на границе раздела двух фаз при непрерывном удалении полимера. Процесс начинают с приготовления растворов. В рецепте 5 необходимо растворить в стакане емкостью 750 мл навески гексаметилендиамина и едкого натра в 200 мл дистиллированной воды. В конической колбе емкостью 500 мл растворяют дихлорангидрид адипиновой кислоты в 200 мл бензола и осторожно по стенке вливают этот раствор в стакан с водно-щелочным раствором диамина. На границе раздела фаз образуется пленка полиамида. Пленку захватывают в центре пинцетом, осторожно вытягивают из стакана и наматывают на стеклянную палочку (как показано на рис. 10).

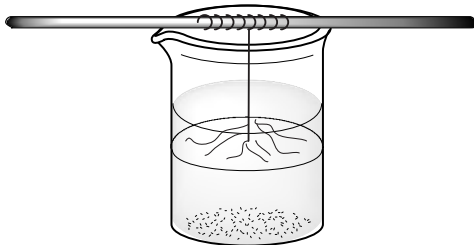


Рисунок 10. Получение полиамидов на границе раздела фаз

Полученный полиамид промывают ацетоном от бензола, хлорангидрида и амина, а затем теплой дистиллированной водой до нейтральной реакции (по фенолфталеину) и отсутствия ионов хлора (проба с  $\text{AgNO}_3$ ) и снова ацетоном. Промытый полиамид сушат при  $70\text{--}80^\circ\text{C}$  до постоянной массы. Исследуют полученный полиамид по заданию преподавателя.

Согласно рецепту 6, в стакане емкостью 300 мл растворяют 0,02 моль хлорангидрида себациновой кислоты в 80 мл четыреххлористого углерода и приливают осторожно по стенке приготовленный рас-

твор 0,02 моль диамина и 0,04 моль едкого натра в 120 мл дистиллированной воды. Пленку полимера, образовавшуюся на границе раздела фаз, вытягивают пинцетом и помещают в фарфоровую чашку с 1%-ным раствором HCl (рис. 11).

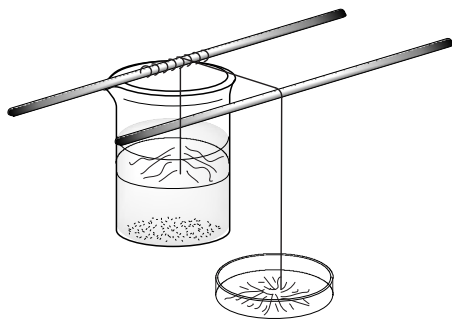


Рисунок 11. Получение полиамида на границе раздела фаз

Затем полимер промывают ацетоном и дистиллированной водой до отсутствия ионов хлора (проба с  $\text{AgNO}_3$ ), а затем снова ацетоном. Промытый полимер сушат при 70...80°C в термостате до постоянной массы, после чего полученный полиамид исследуют по заданию преподавателя.

Согласно рецептам 7 и 8, получение полигексаметиленадипинамида и полигексаметиленсебацинамида проводят тоже на границе раздела двух фаз при перемешивании на установке, представленной на рис. 11.

В трехгорлой колбе растворяют 0,02 моль диамина и 0,08 моль едкого натра в 150 мл дистиллированной воды. В капельную воронку загружают раствор 0,02 моль дихлорангидрида в 150 мл бензола и со включенной на максимальную скорость мешалкой быстро сливают раствор в колбу. Перемешивание продолжают в течении 15 мин, после чего избыток щелочи нейтрализуют 1 н. раствором HCl (по 1%-ному спиртовому раствору метилового оранжевого) и реакционную массу переносят в колбу для перегонки с водяным паром (рис. 12).

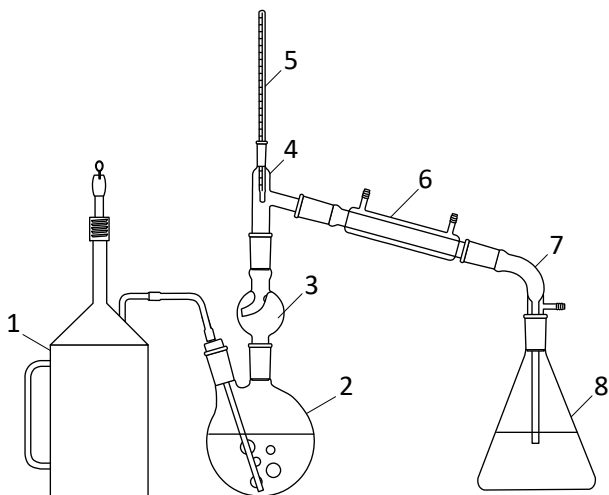


Рисунок 12. Прибор для перегонки с водяным паром:

1 – паровик; 2 – колба для перегонки; 3 – брызгоуловитель; 4 – насадка для перегонки; 5 – термометр; 6 – прямой холодильник; 7 – алонж; 8 – приемник.

Перегонку ведут до получения прозрачного дистиллята. Горячую суспензию отфильтровывают на воронке Бюхнера, полимер промывают ацетоном и дистиллированной водой до удаления ионов хлора (проба с  $\text{AgNO}_3$ ), а затем снова ацетоном. Полимер сушат при  $70\ldots 80^\circ\text{C}$  до постоянной массы и исследуют по заданию преподавателя.

### Задание

1. Получить полиамид по рецепту 5, 6, 7 или 8, написать схему реакции поликонденсации при получении полимера.
2. Определить выход полимера (в г и % от мономеров).
3. Определить растворимость полиамида.
4. Определить содержание концевых групп в полимере.
5. Определить приведенную вязкость  $[\eta]$  полиамидов в крезоле.





6. Рассчитать молекулярный вес полиамида и степень поликонденсации по содержанию концевых групп и по  $[\eta]$ . Результаты исследований оформить в виде табл. 14.

Таблица 14. Форма записи результатов

Загрузка						Выход полиамида		[η]	Молекулярный вес		Степень поликонденсации	
Хлорангидрид		Диамин		NaOH		г	% (от теоретического)		по [η]	по концевым группам	по [η]	по концевым группам
моль	г	моль	г	моль	г							

### Глава 3. Получение полиуретанов

**М**ировое производство полиуретанов (ПУ) в 2004 г. превысило 10 млн т и заняло 5-е место по объему производства после полиэтилена, полипропилена, ПВХ, стироловых полимерных материалов и ПЭТФ.

Средний рост спроса ПУ материалов в мире в 1998–2004 гг. оценен в 5%. По регионам этот показатель составляет: Азиатско-Тихоокеанский — 10%, Европа — 3%. Наибольшая часть потребления ПУ приходится (рис. 13) на Северную Америку (34%), второе место за Европой (33%) и третье — Азия-Океания (22%).

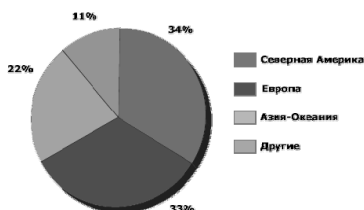


Рисунок 13. Мировой уровень потребления ПУ

Основными изделиями из ПУ являются:

- мягкие и твердые пены (используются главным образом как теплоизоляционный материал в строительстве или мебельной отрасли, покрытие для беговых дорожек и спортзалов, а также как наполнитель для отделки салонов автомобилей);
- полиуретановые волокна;
- лаки;
- клеи;
- каучуки (для производства автомобильных шин).

Из ПУ можно изготавливать материалы с очень разнообразными свойствами, изменение которых зависит от функциональности изоцианатов и длины полимерной цепи. Полиуретаны обладают хорошей совместимостью с резиной и металлом.

ПУ акрилонитриловые композиты используются как покрытия и клеи, устойчивые к механическому и химическому воздействию, и в то же время безопасные для окружающей среды. Прозрачные эластомеры ПУ применяются в производстве спортивной обуви.

Большая часть ПУ потребляется в виде пен, которые составляют 90% производства всех полиуретанов. Пены получают добавлением в полимеризирующуюся массу порофора (порообразующего вещества), который генерирует газ во время экзотермической реакции образования ПУ. В последнее время особенно сильно развивается производство и использование полиуретановых эластомеров. Эластомеры из полиуретанов можно получать с широким диапазоном свойств. Благодаря высокому модулю прочности ПУ в сравнении с другими эластомерами из них можно изготавливать изделия с более тонкими стенками.

Производство эластомеров полиуретана составляет 16% производства всех ПУ материалов, но процентная доля сектора их применения гораздо больше.

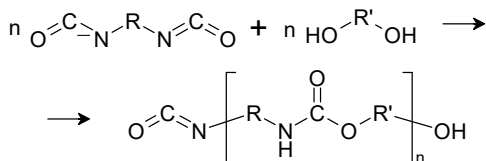
Очень часто по своим характеристикам ПУ превосходят резины. Это возможно благодаря исключительным техническим свойствам полиуретанов, недостижимым для других эластомеров.

На мировом рынке представлено много различных видов термопластичных полиуретановых материалов (ТПУ), отличающихся по свойствам и применению. В частности, ТПУ производства фирмы AES (Бельгия) под торговыми марками Santroprene, Geolast, Dytron XL, Teresfin составляют альтернативу материалам из натурального и синтетического каучука. ПУ можно перерабатывать на типовом оборудовании для термопластов, методом инъекции, выдавливания (но с раздутием), а также каландрированием и т. п.

### **3.1. Полиуретаны из алкиленгликолей и диизоцианатов**

**О**сновной промышленный способ получения полиуретанов заключается в поликонденсации алкилен- или арилендиизоцианатов с ди- и полифункциональными гидроксилсодержащими соединениями. В качестве гидроксилсодержащих реа-

гентов используют не только алкиленгликоли, но также простые и сложные полиэфиры, содержащие свободные гидроксильные группы. Процесс уретанообразования можно представить схемой



В табл. 15 приведены рецепты для получения линейных полиуретанов.

Таблица 15. Рецепты для получения полиуретанов линейного строения

Компоненты, вес. ч.	Рецепт 1	Рецепт 2	Рецепт 3	Рецепт 4
Гексаметилендиизоцианат свежеперегнанный	19 (0,11 моль)	19 (0,11 моль)	–	–
Диэтиленгликоль	10 (0,09 моль)	–	–	–
Бутандиол-1,4	–	8,5 (0,09 моль)	8,5 (0,09 моль)	–
Толуилендиизоцианат-2,4 свежеперегнанный	–	–	19,1 (0,11 моль)	16 (0,09 моль)
Хлорбензол	250	150	150	250
Дихлорбензол-1,4	–	100	100	–
Триэтиленгликоль	–	–	–	16,5 г (0,11 моль)

### Методика получения полиуретанов линейного строения

Согласно рецепту 1 в круглодонную трехгорлую колбу емкостью 500 мл с обратным холодильником, механической мешалкой с жидкостным затвором и термометром при работающей мешалке загружают последовательно хлорбензол, 1,6-гексаметилендиизоцианат и диэтиленгликоль. Колбу нагревают до кипения реакционной массы и кипятят содержимое колбы в течение 6 ч. Затем реакционную смесь охлаждают, переносят в колбу для перегонки с водяным паром (прибор для перегонки с водяным паром – рис. 12, а установка для получения полиуретана – рис. 4). Из колбы отгоняют хлорбензол, а остаток из колбы выливают в фарфоровую чашку, отделяют конденсат декантацией, а полимер сушат в термощкафу при 80°C до постоянной массы.

Согласно рецептам 2–4, полиуретаны получают в среде смеси хлорбензола и дихлорбензола. В реакционную трехгорлую колбу с мешалкой и об-

ратным холодильником загружают смесь растворителей и бутандиол. После нагревания до 60°C вводят диизоцианат. Температуру в колбе доводят до кипения растворителей и продолжают реакцию в течение 4...5 ч. Полимер, нерастворимый в хлорбензоле, выпадает из него в виде порошка или хлопьев. Продукт реакции отфильтровывают, растворитель отгоняют острым паром, а затем полимер подвергают сушке в вакууме при 65°C. Высушенные полимеры исследуют по заданию преподавателя.

### Задание

1. Получить полиуретан по одному из заданных рецептов и написать схему реакции образования полимера.
2. Определить выход полиуретана (в г и вес. %) от массы загруженных мономеров.
3. Определить качественную растворимость полученного полимера.
4. Определить поведение полимера при нагревании термогравиметрическим способом.
5. Определить относительную вязкость полиуретана в метакрезоле.



### 3.2. Получение пенополиуретанов

О тличительная особенность полиуретанов состоит в том, что они широко востребованы в технике и в быту в виде клеящих, пленкообразующих и вспенивающихся композиционных материалов. В качестве исходных гидроксилсодержащих реагентов в таких полиуретановых композициях используются простые и сложные олигоэфиры (с молекулярной массой от 400 до 2200 и со свободными гидроксильными группами). В зависимости от строения олигоэфира, участвующего в уретанообразовании, образуются либо разветвленные полиуретаны, обладающие твердостью, жесткостью и повышенной прочностью, либо эластичные полиуретаны линейного или слаборазветвленного строения.

В любом случае процесс двухстадиен: на первой стадии получают олигоэфир, на второй – проводят процесс уретанообразования, кото-

рый совмещают с процессом приготовления полиэфируретановой композиции.

### **Получение олигомерных сложных полиэфиров для полиэфируретановых композиций**

В табл. 16 приведены рецепты для получения олигомерных сложных полиэфиров.

Таблица 16. Рецепты для получения олигоэфиров

Компоненты, моль (г)	Рецепт 1	Рецепт 2	Рецепт 3
Адипиновая кислота	0,16 (23,4)	0,25 (36,5)	0,1 (14,6)
Диэтиленгликоль	0,16 (17)	–	0,1 (10,6)
Триметилолпропан	0,01 (1,3)	–	–
Глицерин	–	0,38 (35)	–
Фталевый ангидрид	–	0,05 (7,2)	–
Себациновая кислота	–	–	0,05 (10,1)

#### **Методика проведения поликонденсации при получении олигоэфира**

Согласно рецепту 2, в круглодонную трехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную механической мешалкой с гидравлическим затвором, ловушкой Дина – Старка с обратным холодильником и термометром, загружают глицерин, адипиновую кислоту и фталевый ангидрид. Смесь нагревают на масляной бане до расплавления. Затем включают мешалку и доводят температуру реакционной массы до 160°C. Контролируют завершенность процесса по кислотному числу, отбирая с периодичностью 1 ч пробы из реакционной массы. Процесс завершают по достижении кислотного числа полиэфира 140...180, после чего горячий расплав выливают в фарфоровый стакан, предварительно взвесив его.

Согласно рецептам 1 и 3, процесс проводят аналогично описанной выше методики, проводят поликонденсацию при 180°C и завершают процесс при достижении кислотного числа полиэфира 140...160.

Полученные олигоэфиры охлаждают до комнатной температуры и используют далее для получения пенополиуретанов.

## Получение эластичных пенополиуретанов

Широко распространенным эластичным пенополиуретаном является поролон. В качестве гидроксилсодержащего сырья для поролона используют сложный полиэфир, полученный по рецепту 1. Известно много рецептов для получения эластичных пенополиуретанов, некоторые из них приведены в табл. 17.

Таблица 17. Рецепты для получения эластичных пенополиуретанов

Компоненты, вес. ч	Рецепт 1	Рецепт 2	Рецепт 3	Рецепт 4	Рецепт 5
Полиэфир	100	100	100	100	30
Толуилендиизоцианат	45	39	39	31	20
H <sub>2</sub> O	6,0	5,0	2,5	1,8	2
Катализатор	1,0	1,0	0,5	0,5	–
Эмульгатор	4,2	2,0	1,0	10	–

*Примечание.* В рецепте 5 – полиэфир, полученный по рецепту 3, и 2,4-толуилендиизоцианат. В рецептах 1–4 – смесь 2,4- и 2,6-толуилендиизоцианатов, можно 2,6-толуилендиизоцианат, а полиэфир по рецепту 1.

### Методика получения эластичных пенополиуретанов

Процесс получения пенополиуретана складывается из следующих стадий:

- подготовка компонентов;
- получение и вспенивание полиуретана;
- изготовление и вызревание поролоновых блоков.

1. Стадия подготовки компонентов заключается в получении олигомерного сложного полиэфира и приготовлении активаторной смеси.

Методики получения полиэфиров уже описаны выше. Для эластичных пенополиуретанов подходят рецепты 1 или 3 (табл. 16).

Количество активаторной смеси и отдельных компонентов в ней будет определяться количеством исходного полиэфира и рецепта, выбранного для приготовления пенополиуретана (табл. 17). Активаторная смесь готовится в отдельном фарфоровом стакане или круглодонной колбе с мешалкой путем тщательного перемешивания точно отмеренных компонентов (согласно выбранному рецепту):

- дистиллированная вода;
- эмульгатор – натриевые соли сульфокислот;
- катализатор – диметиланилин;
- при необходимости может быть добавлен еще один компонент: регулятор пор – парафиновое масло.

2. Для получения пенополиуретана в фарфоровый стакан, в котором уже содержится взвешенное количество сложного полиэфира, приливают необходимое количество активаторной смеси (согласно рецепту 1–4) или воды (согласно рецепту 5). Смесь тщательно перемешивают шпателем и добавляют толуилендиизоцианат. Образование полиуретана сопровождается появлением желто-белого окрашивания. Интенсивное перемешивание продолжают до начала выделения пузырьков углекислого газа, после чего процесс переходит в третью стадию.

3. Реакционную массу переносят в форму из картона, алюминиевой фольги или фарфоровый тигель. Форму с полиуретаном выдерживают до полного вспенивания и затвердевания в течение 24 ч. Можно ускорить процесс затвердевания пенополиуретана подогревом формы в термощкафу при 70...100 °С в течение 1...2 ч.

### ***Получение жестких пенополиуретанов***

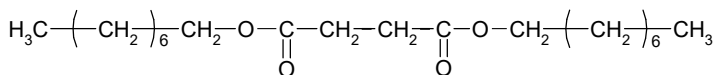
Методика получения жестких полиуретанов включает те же стадии, что и при получении эластичных пенополиуретанов:

- получение сложного полиэфира разветвленного строения и раствора вспенивателя;
- получение полиуретана;
- вспенивание полиуретана и отверждение пенополиуретана.

Для получения сложного полиэфира разветвленного строения в трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой с герметическим затвором, термометром, ловушкой Дина – Старка и обратным холодильником, загружают глицерин, адипиновую кислоту и фталевый ангидрид согласно рецепту 2 (табл. 16). Реакционную смесь нагревают на масляной бане до расплавления, включают мешалку и доводят температуру реакционной смеси до 160°С. Поликонденсацию продолжают до заданного кислотного числа (40...70 или 100...140), отбирая пробы для контроля завершенности процесса по кислотному числу один раз в час. По окончании реакции расплав полиэфира выливают в фарфоровый стакан и используют для получения полиуретана.

В качестве вспенивающего раствора используют, например, 10%-ный раствор аэрозоля в ацетоне или воду. Аэрозоль представляет собой диоктилсукцинат – диоктиловый эфир янтарной кислоты:





Для получения полиуретана полиэфир и диизоцианат смешивают согласно рецепту в фарфоровом стакане, тщательно перемешивая шпателем до совместимости, после чего перемешивание продолжают до желто-белого окрашивания массы, свидетельствующего об образовании полиуретана. Чтобы температура в процессе уретанообразования не поднялась выше 30°C, стакан с реакционной массой помещают в охлаждающую баню.

Свойства образующегося полиуретана и условия его последующего вспенивания в значительной степени определяются рецептом. В рецептах соотношение полиэфира и диизоцианата могут варьироваться (пример рецептов в табл. 18).

Таблица 18. Рецепты для пенополиуретанов

Компоненты, вес. ч	Рецепт 1	Рецепт 2
Полиэфир	150 г	75 г
2,4-Толуилنديзоцианат	140 г	А г
10%-ный раствор аэрозоля в ацетоне	16 мл	—

*Примечание.* Количество толуилنديзоцианата А (в г), необходимое для получения пенополиуретана, согласно рецепту 2, рассчитывают по формуле

$$A = \frac{1,554 \cdot \text{КЧ} \cdot a}{1000},$$

где КЧ – кислотное число применяемого полиэфира; а – количество взятого полиэфира, г; 1,554 – коэффициент пересчета.

Диизоцианат берут в удвоенном количестве от рассчитанного.

#### Методика вспенивания полиуретана

Для вспенивания полиуретана в соответствии с рецептом 1 (табл. 18) по мере того, как реакционная масса становится непрозрачной и приобретает желто-белое окрашивание, в реакционную массу в течение 1...2 мин добавляют раствор аэрозоля. Не прекращая перемешивания, реакционную смесь вносят в форму, нагретую до 65...71°C. После образования пены массу отверждают 1 ч при 65,5°C и далее в течение двух часов при 115,5°C. Из указанных веществ получается жесткий пенополиуретан. Возможно вспенива-

ние и отверждение пенополиуретана при температуре 25...30°C в течение 25...30 мин.

Согласно рецепту 2 (табл. 18), вспенивание полиуретана происходит при взаимодействии свободных изоцианатных групп полиуретана с водой, содержащейся в полиэфире. В этом случае перемешивание реакционной массы в процессе уретанообразования продолжают после желто-белого окрашивания до начала выделения пузырьков углекислого газа. После этого реакционную массу переносят в форму и выдерживают в ней не менее суток для полного вспенивания и затвердевания. Для ускорения процесса затвердевания форму с массой можно нагреть в термощкафу при 70...90°C в течение 2 ч.

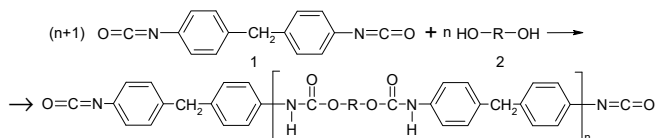
### Задание

1. Получить пенополиуретан по одному из рецептов, приведенных в табл. 17 и 18.
2. Написать реакции на всех стадиях получения пенополиуретана (получение сложного полиэфира, полиуретана, образование пенополиуретана и его отверждение).
3. Определить выход полиэфира, полиуретана и пенополиуретана (в г и вес. %).
4. Определить кислотное число полиэфира, полученного на первой стадии.
5. Определить качественную растворимость полиуретана.

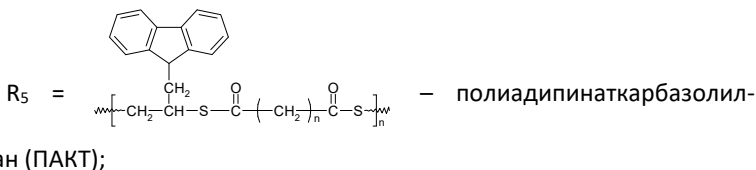
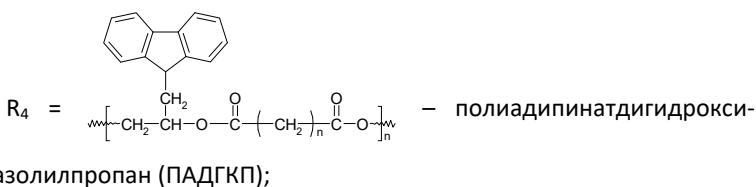
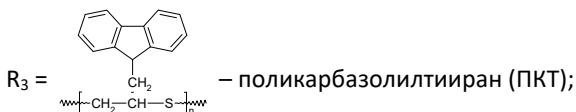
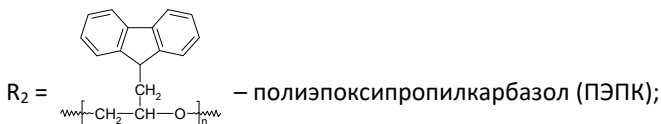
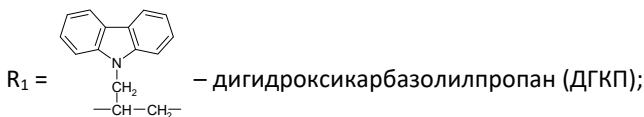


### 3.3. Получение полиуретанов карбазольного ряда

Образование полиуретанов карбазольного ряда можно представить схемой



где 1 – дифенилметандиизоцианат, наименее токсичный среди изоцианатных компонентов (МДИ); 2 – производные карбазола в качестве гидроксилсодержащих компонентов:



Процесс образования полиуретанов, содержащих в своей структуре карбазолильные заместители, проводят в две стадии. Вначале получают производные карбазола.

Методики получения ПЭПК и ПКТ приведены в 3-й части пособия, там же приведены условия получения ПА ДГКП и ПАКТ. ДГКП получают гидратацией ЭКП в среде диоксана при кислотном катализе ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).

Рецепты синтеза этих производных карбазола приведены в табл. 19.

Таблица 19. Условия для синтеза производных карбазола

Синтезируемое производное	Исходные реагенты, г	Растворитель, см <sup>3</sup> /г	Температура, °С	Продолжительность синтеза, ч
ДГКП	ЭПК – 44,54 Н <sub>2</sub> O – 215,69 Н <sub>3</sub> РO <sub>4</sub> – 8,91	Диоксан, 10	Кипение реакционной смеси	6
ПЭПК	ЭПК – 125 KOH – 2,5	Ксилол, 1,5	110...130	8
ПКТ	КТ – 50 ДЭА – 12,5	Этанол, 10	80	2
ПАДГКП	ДГКП – 12 АК – 7	Расплав	170	10
ПАКТ	КТ – 50 АК – 28,3	о-Ксилол, 8	140	8

*Примечание.* ЭПК – эпоксипропилкарбазол; КТ – карбазолилтиран; ДЭА – диэтил-амин; АК – адипиновая кислота.

### Методика получения полиуретанов карбазольного ряда

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником с хлор-кальцевой трубкой, мешалкой с гидрозатвором и термометром, загружают ДГКП (или другое производное карбазола из перечисленных в табл. 19) и МДИ в эквимолярном соотношении, например 12,05 г (0,05 моль) ДГКП и 12,50 г (0,05 моль) МДИ. Далее в колбу приливают диоксан из расчета 3 см<sup>3</sup>/г загруженных реагентов. При перемешивании нагревают реакционную массу до 120°С, выдерживают при перемешивании, контролируя завершенность процесса методом тонкослойной хроматографии (ТСХ: сорбент – силуфол, элюент – бензол:ацетон = 9:1). Продолжительность поликонденсации в указанных условиях – 8 ч.

Проведение процесса в среде органического растворителя способствует понижению вязкости реакционной смеси при сравнительно невысоких температурах, что позволяет избежать деструктивных процессов. Использование в качестве среды смеси диоксана с ДМСО (1:1) благоприятно сказывается на гомогенизации реакционной массы и облегчает выделение продукта уретанообразования из реакционного раствора.

По окончании взаимодействия реакционную массу высаждают в десятикратный избыток изопропилового спирта. Осадок полиуретанов отфильтровывают на воронке Бюхнера и сушат, сначала на воздухе (в вытяжном шкафу), а затем в сушильном шкафу при температуре 40...45°С. Продукт уре-

танообразования очищают переосаждением из раствора в смеси диоксана и ДМСО (1:1), взятой из расчета 6 мл/г продукта синтеза, в десятикратный избыток изопропилового спирта.

### Задание

1. Получить один из полиуретанов карбазольного ряда.
2. Написать схемы химических реакций, протекающих на различных стадиях процесса.
3. Определить выход полиуретана (в г и в масс. %).
4. Определить качественную растворимость полиуретана.
5. Отобрать в процессе уретанообразования пробы из реакционной массы (через 10, 15, 30, 60, 120, 180, 240, 360 и 420 мин от начала процесса) и определить относительную вязкость проб на вискозиметре Оствальда – Пинкевича с диаметром капилляра 0,56 мм 0,05%-ных растворов в диметилсульфоксиде.
6. Построить кинетическую зависимость процесса в координатах «относительная вязкость – продолжительность процесса».



## Глава 4. Получение эпоксидных смол

Эпоксидные смолы представляют собой олигомеры или полимеры, содержащие в молекуле эпоксидную группу



или  $\alpha$ -оксидный цикл. В таких группах из-за силь-

ного искажения валентных углов возникает напряжение в циклах и внутренний электронный дефицит, приводящий к неравномерному распределению электронной плотности. Следствием этого является значительная делокализация электронной пары атома кислорода. За счет высокой реакционной способности эпоксидные группы легко вступают в реакции присоединения с веществами, содержащими подвижный атом водорода.

В соответствии с данными Госкомстата РФ, в 2001 г. объем производства эпоксидных смол составил 13,3 тыс. т, увеличившись за три года (с 1998 по 2001 г.) более чем в 2 раза. В 2002 г. объем их выпуска, по всей видимости, несколько сократился. Это связано с уменьшением объемов производства продукции в основной области их использования — лакокрасочной промышленности, а также с ростом конкуренции со стороны зарубежных производителей. Госкомстатом РФ производство эпоксидных смол зафиксировано на 8 предприятиях, совокупная мощность которых составляет более 52 тыс. т продукции в год. Наиболее современные и крупные мощности по производству эпоксидных смол (20 тыс. т в год), введенные в эксплуатацию в 1984–1989 гг., имеет Санкт-Петербургское НПФ «Пигмент». Однако сейчас это предприятие фактически не выпускает товарную продукцию и не предоставляет информацию об ассортименте вырабатываемых смол. Производимые им эпоксидные смолы используются как полуфабрикат для внутривозовского потребления. Основным поставщик эпоксидных смол на отечественный рынок, обеспечивающий более 73% общероссийского производства, — ОАО «Уфахимпром». В 2001 г. мощности этого предприятия были загружены более чем на 100%.

Среднегодовые мировые темпы роста производства эпоксидных смол, по прогнозам британского консалтингового агентства Merchant Research & Consulting Ltd., к 2010 г. составят 4% в год. Темпы роста потребления – 7...8%.

В России некоторое время назад наблюдался повышенный интерес потребителей к эпоксидным смолам. Это было обусловлено общими тенденциями в экономике страны, на фоне которых росло производство продукции в отраслях, использующих эпоксидные смолы, главным образом в лакокрасочной промышленности. На долю этого сегмента рынка приходится до 30% общего объема использования эпоксидных смол, а также полимерных стройматериалов (клеев и компаундов), на которые расходуется порядка 25% смол, электроизоляционных материалов. Но когда под влиянием роста импорта конечной продукции сократился или вовсе прекратился прирост выпуска отечественной продукции, ее замещающей, емкость рынка эпоксидных смол почти перестала увеличиваться.

Во втором по емкости сегменте рынка: в производстве клеев, герметиков, составов для наливных полов и прочей продукции, используемой в строительной индустрии, ситуация более благоприятная. Именно на этот сегмент работают новые компании, занимающиеся эпоксидными материалами. К тому же строительная отрасль остается одной из самых динамично развивающихся.

Увеличение емкости рынка эпоксидных смол составляет сейчас 2...3% в год. Более высокие темпы роста возможны только при изменении ситуации в лакокрасочной промышленности, продукция которой пока не может преодолеть конкуренцию импорта, причем во многом из-за недостаточно развитой отечественной сырьевой базы для производства высокотехнологичной продукции.

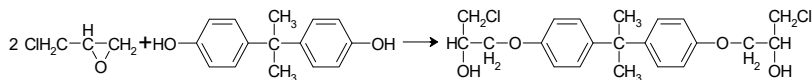
Наиболее популярные марки смол — неотвержденные эпоксидно-диановые смолы ЭД-16, ЭД-20, ЭД-22. Они представляют собой растворимые и плавкие реакционноспособные олигомерные продукты на основе эпихлоргидрина и дифенилпропана, но их можно перевести в неплавкое и нерастворимое состояние действием отвердителей раз-

личного типа. Эти смолы применяются в электротехнической и радио-электронной промышленности, авиа-, судо- и машиностроении, а также в строительстве — как компонент заливочных и пропиточных компаундов, клеев, герметиков, связующих для армированных пластиков.

Для получения эпоксидных полимеров в промышленности используют различные химические методы.

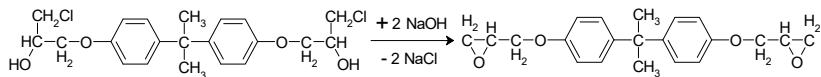
1. *Метод поликонденсации*, в основе которого лежит взаимодействие протонодонорных соединений (двух- или многоатомных фенолов, спиртов, аминов или кислот) с эпихлоргидрином (ЭПХГ) с последующей регенерацией эпоксидной группы в результате дегидрохлорирования.

Так, при взаимодействии эпихлоргидрина по эпоксигруппе с дифенилолпропаном образуется вещество, содержащее четыре функциональные группы – два атома хлора и два вторичных гидроксила:



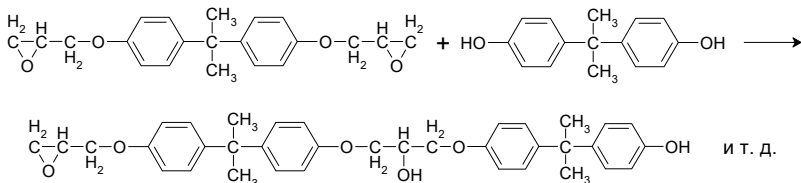
Реакция протекает на холоде с выделением тепла (71,641 кДж/моль или 17,139 ккал/моль).

Так как атом хлора находится в α-положении относительно гидроксильной группы, то в щелочной среде отщепляется HCl и образуется новая эпоксидная группа:

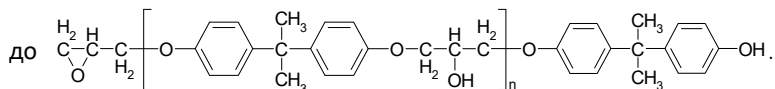


Образование эпоксигруппы из хлоргидриновой требует затрат тепла (117,42 кДж/моль или 28,09 ккал/моль).

В дальнейшем первичные продукты конденсации реагируют с дифенилолпропаном без выделения побочных продуктов с образованием эпоксидного олигомера:



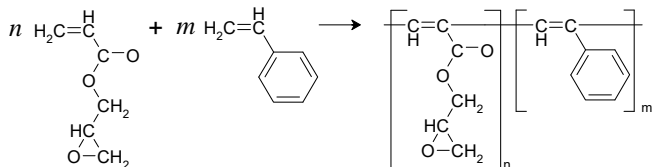




Эпоксидный полимер

где  $n$  имеет различное значение (чаще всего 2...7).

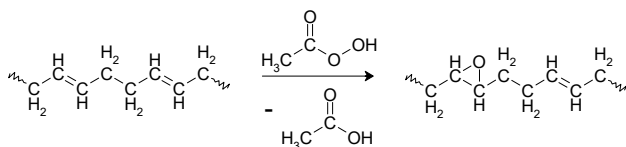
2. Полимеризация и/или сополимеризация непредельных мономеров, содержащих эпоксидные группы:



Этим методом получают высокомолекулярные эпоксидные полимеры.

3. Метод полимераналогичных превращений, заключающийся в эпоксидировании непредельных соединений. Метод используется для получения эпоксидных производных каучуков окислением полимеров и сополимеров бутадиена с помощью органических надкислот (надуксусной, надбензойной, надмуравьиной), пероксидов и гидропероксидов, кислорода.

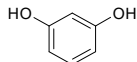
Например, эпоксидированием жидкого полибутадиена с помощью надуксусной кислоты получают эпоксидную смолу «оксирон»:



Эпоксидированием с помощью эпихлоргидрина как новолачных, так и резольных фенолформальдегидных смол в промышленности получают эпоксидно-фенолформальдегидные смолы, обладающие ценным комплексом свойств, присущих как эпоксидным, так и фенолформальдегидным смолам.

#### 4.1. Получение эпоксидных смол поликонденсацией эпихлоргидрина с бифункциональными фенолами

В основе поликонденсации эпихлоргидрина с фенолами лежит реакция эпоксигруппы эпихлоргидрина с подвижными атомами водорода гидроксильных групп в молекулах фенолов. Из мооядерных фенолов, содержащих две гидроксильные группы, наиболее доступны и востребованы *резорцин*



и *гидрохинон* , а из бисядерных – 4,4'-диоксидифенилпропан (ДФП, диан, бисфенол-А).

Схема взаимодействия диана с эпихлоргидрином приведена выше. В табл. 20 приведены рецепты для получения эпоксидных смол из диана и резорцина.

Таблица 20. Рецепты для получения эпоксидных смол из диана и резорцина

Компоненты, моль	Номер рецепта смолы									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Диоксидифенилпропан	1	1	1	1	1	–	–	–	–	–
Резорцин	–	–	–	–	–	1	1	1	1	1
Эпихлоргидрин	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
Едкий натр	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0

Для синтеза применяют 0,25 моль ДФП и 0,30 моль резорцина. Количество остальных реагентов рассчитывают исходя из заданного рецепта. Щелочь применяют в виде 25%-ного водного раствора. При получении эпоксидной смолы на основе ДФП при мольном соотношении ЭПХГ:ДФП, равном 2:1 и 2,5:1, поликонденсацию лучше проводить, добавляя вместе с ДФП и ЭПХГ 50 мл толуола (перед введением едкого натра). Прибор для получения эпоксидных смол представлен на рис. 14. Возможна разная последовательность загрузки реагентов при синтезе смол.

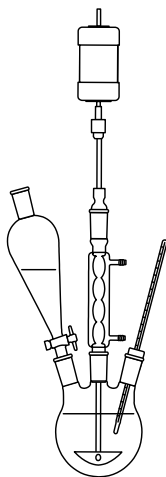


Рис. 14. Прибор для получения эпоксидных смол

### Методика получения эпоксидной смолы

*Вариант 1.* В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой, загружают ЭПХГ и ДФП или резорцин (если необходимо добавляют толуол) и перемешивают смесь до получения однородной суспензии. Суспензию затем нагревают на водяной бане до 60...65°C и из капельной воронки при перемешивании постепенно вводят половину расчетного количества раствора щелочи. Поликонденсацию проводят при этой температуре в течение 1 ч, после чего добавляют половину оставшегося количества щелочи и продолжают реакцию при 65...70°C в течение 1,5 ч. Затем добавляют остальное количество щелочи и поликонденсацию ведут при 75°C еще 1 ч. По окончании поликонденсации смолу отделяют от нижнего водного слоя и промывают в колбе горячей водой (70...80°C) при перемешивании в течение 7...10 мин. После отстаивания воду сливают и смолу промывают до отсутствия в промывных водах ионов хлора (проба с  $\text{AgNO}_3$ ) и нейтральной реакции (по фенолфталеину). Промытую смолу переносят в фарфоровую чашку и сушат в термостате при 150...170°C или в вакуум-сушильном шкафу при температуре 70...100°C и остаточном давлении 40...60 мм рт. ст. до постоянной массы.

В высушенной смоле определяют содержание эпоксидных групп и рассчитывают молекулярную массу, степень поликонденсации и эпоксидный

эквивалент. По содержанию эпоксидных групп рассчитывают необходимое количество отвердителя.

*Вариант 2.* В реакционную колбу загружают ДФП или резорцин и весь раствор щелочи, смесь перемешивают до полного растворения диана. После растворения ДФП содержимое колбы нагревают на водяной бане до 95...100 °С и при перемешивании из капельной воронки постепенно в течение 2...3 ч вводят ЭПХГ. Молекулярная масса смолы зависит от скорости добавления ЭПХГ. Чем медленнее вводят ЭПХГ, тем выше молекулярная масса смолы. По окончании загрузки ЭПХГ поликонденсацию проводят еще 45...60 мин. Промывку и сушку смолы ведут так же, как описано в *варианте 1*. Высушенную смолу анализируют.

Если полученная смола имеет высокую вязкость, целесообразно после отделения водно-солевого слоя растворить смолу в толуоле и промыть толуольный раствор смолы. По окончании промывки толуол отгоняют с водяным паром (установка на рис. 9) и смолу сушат при указанных выше условиях.

*Вариант 3.* В реакционной колбе с обратным холодильником, мешалкой, капельной воронкой и термометром (рис. 10) растворяют 5 г сухого едкого натра в 43,3 мл дистиллированной воды. В приготовленный раствор щелочи вводят при работающей мешалке 20 г дифенилолпропана. После полного его растворения в колбу медленно из капельной воронки вливают 16,2 г эпихлоргидрина.

Смесь нагревают на водяной бане до 70°С в течение 45 мин. Затем в колбу добавляют вторую порцию щелочи (2 г едкого натра в 6 мл дистиллированной воды) и продолжают нагревание в течение 30 мин при 80°С. После этого в колбу вводят третью порцию раствора щелочи (0,73 г едкого натра в 25 мл дистиллированной воды), повышают температуру реакционной массы до 96°С и выдерживают при этой температуре еще 1 ч. Полученный смолообразный продукт извлекают из колбы, промывают несколько раз в фарфоровой чашке водой, нагретой до 50°С, до нейтральной реакции промывных вод.

Промытый продукт реакции подсушивают в вакуум-сушильном шкафу при 50 мм рт. ст. и получают жидкую смесь олигомеров, которую далее анализируют и используют для приготовления различных полимерных композиций.

Для получения твердого продукта олигоэпоксид подсушивают при 130°С, в результате чего получают твердую смолу светло-желтого цвета, растворимую в ацетоне.

При необходимости более тщательной очистки полимер растворяют в ацетоне в соотношении 1:1 и осаждают из ацетонового раствора водой. Осадок полимера отфильтровывают и при помощи 5%-ного раствора азотнокислого серебра определяют в нем наличие хлора. В случае положительной реакции на ион хлора операцию очистки повторяют. По этому варианту получают диановую эпоксидную смолу марки ЭД–20.

*Вариант 4.* В реакционную колбу (рис. 10) загружают 20 г дифенилпропана и через капельную воронку в течение 30 мин добавляют 54,5 г 10%-ного водного раствора едкого натра. Затем приливают 17,0 мл толуола и при перемешивании нагревают реакционную смесь до 35°C. При этой температуре загружают 12,2 г эпихлоргидрина. С момента загрузки эпихлоргидрина начинается конденсация, которая сопровождается выделением тепла. Нельзя допускать повышения температуры выше 65...70°C. Через 2 ч повышают температуру до 80...85°C и продолжают реакцию при перемешивании еще 1 ч при этой температуре. Образовавшийся толуольный раствор олигомера промывают водой при перемешивании. В делительной воронке отделяют органическую часть от водной, из органической части отгоняют вначале азеотропную смесь толуола с водой, а затем толуол в вакууме 500...600 мм рт. ст. (рис. 15). Смолу переносят в фарфоровую чашку, помещают в вакуум-сушильный шкаф и высушивают до постоянной массы при остаточном давлении 40...60 мм рт. ст.

По этому варианту получают диановую эпоксидную смолу марки ЭД–8.

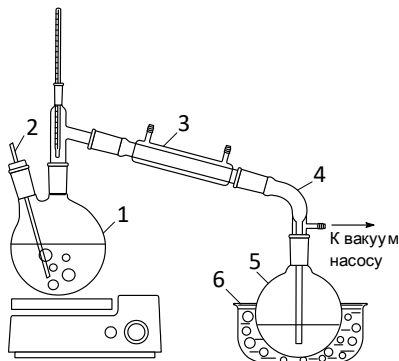


Рис. 15. Прибор для сушки смолы:

- 1 – колба с реакционной смесью; 2 – капилляр; 3 – холодильник;  
4 – вакуумный аллонж; 5 – приемник; 6 – баня со льдом.

## Задание

1. Получить эпоксидную смолу по одному из вариантов (1–4). Использовать в вариантах 1 и 2 рецепты из табл. 20. Рассчитать количество исходных реагентов (в г и вес. % от ДФП или резорцина) в соответствии с заданным рецептом.
2. Написать схемы проходящих в процессе синтеза реакций.
3. Определить выход смолы (в г и вес. % от ДФП или резорцина).
4. Определить содержание эпоксидных групп в полученной смоле.
5. Определить молекулярную массу, степень поликонденсации и эпоксидный эквивалент полученных смол. За эпоксидный эквивалент принимают массу смолы, приходящуюся на одну эпоксидную группу.
6. Провести отверждение смолы с наполнителем и без него.
7. Определить теплостойкость смолы по Вика и содержание трехмерной фракции (в %) экстракцией ацетоном.



Результаты экспериментов оформить в виде таблицы (табл. 21).

Таблица 21. Форма записи результатов

Загрузка, г			Выход смолы		Характеристика смолы			
ДФП	ЭПХГ	NaOH	г	% от ДФП	Содержание эпоксидных групп	Мол. масса	Степень поликонденсации, $n$	Эпоксидный эквивалент

## 4.2. Получение эпоксидных смол на основе гликолей

**В**ариант 1. Для синтеза эпоксидной смолы применяют 0,3 моль (18,6 г) этиленгликоля (ЭГ) или 0,15 моль (15,8 г) диэтиленгликоля (ДЭГ). Необходимые количества эпихлоргидрина и едкого натра рассчитывают в соответствии с рецептом (табл. 22). Щелочь используют в твердом виде.

Таблица 22. Рецепты эпоксидных смол из алкилгликолей

Компоненты, моль	Рецепт 1	Рецепт 2
ЭГ	1	–
ДЭГ	–	1
ЭПХГ	5	5
NaOH	2	2

### Методика получения эпоксидных смол

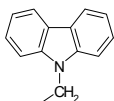
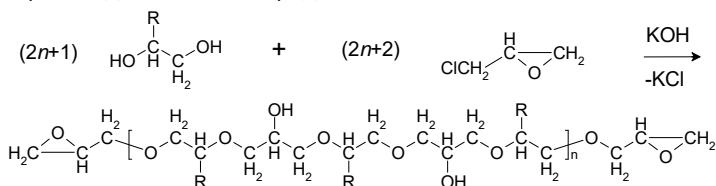
В реакционную колбу (рис. 14) загружают ЭПХГ и соответствующее количество ЭГ или ДЭГ. Смесь при перемешивании нагревают до 60...65°C. После получения однородной смеси пятью порциями с интервалом 30 мин между загрузками добавляют при перемешивании 60% от рассчитанного количества NaOH. Через 30 мин после загрузки пятой порции щелочи отфильтровывают NaCl через фильтр из бязи на воронке Бюхнера. Затем обратный холодильник заменяют на прямой (рис. 15) и отгоняют азеотроп ЭПХГ с водой при остаточном давлении 160...100 мм рт. ст. и температуре 50°C в начале отгонки и не более 100°C в конце. Отгонку прекращают при появлении капель прозрачной жидкости.

После этого прямой холодильник снова заменяют обратным (рис. 26) и в реакционную колбу добавляют ЭПХГ в количестве, равном отогнанному. Смесь перемешивают, а затем, не прекращая перемешивания, при температуре 60...65°C загружают оставшиеся 40% от расчетного количества NaOH четырьмя равными порциями с интервалом 30 мин. Спустя 30 мин после введения последней порции едкого натра поликонденсацию заканчивают.

Для нейтрализации непрореагировавшей щелочи через трубку, вставленную в боковой тубус реакционной колбы и погруженную в раствор смолы, при перемешивании медленно подают углекислый газ в течение 10 мин. Полноту нейтрализации контролируют в пробе объемом ~1 мл, отобранной

После нейтрализации реакционную массу снова фильтруют для отделения солей ( $\text{NaCl}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Из нейтрализованного раствора отгоняют азеотроп эпихлоргидрина с водой в условиях, описанных выше, после чего раствор смолы фильтруют. Из фильтрата отгоняют ЭПХГ при температуре  $125\text{--}135^\circ\text{C}$  и остаточном давлении 160 мм рт. ст. Высушенную смолу переносят в фарфоровую чашку и изучают ее свойства по заданию преподавателя.

**Вариант 2.** Получение эпоксидного олигомера карбазольного происходит по схеме, представленной ниже:



где  $R$  –

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой и термометром, загружают последовательно 0,02 моль дигидроксикарбазолилпропана (ДГКП) и 0,6 моль эпихлоргидрина (ЭПХГ). При температуре 110°C и непрерывном перемешивании добиваются полного растворения ДГКП, после чего в один прием вносят расчетное количество щелочи (0,04 моль КОН). Непрерывное перемешивание при температуре 110°C продолжают до почти полного расходования ДГКП и образования наряду с его глицидиловыми эфирами олигомера (2...2,5 ч). Контролируют завершенность стадии методом тонкослойной хроматографии (ТСХ: сорбент – силуфол, элюент – бензол : ацетон в соотношении 8 : 2).



Затем реакционную массу в колбе охлаждают и разбавляют небольшим количеством хлороформа (10 мл) и высаждают в 10-кратный избыток осадителя (петролейный эфир или смесь петролейного эфира и гептана в соотношении 1:1) в стакане.

Жидкую фракцию из стакана декантируют в круглодонную колбу, а осадок промывают водой (в три приема по 100 мл) до нейтральной реакции, сушат на воздухе. Из жидкой фракции отгоняют растворитель, осадитель и избыток ЭПХГ, которые используют при повторных синтезах. Оставшаяся после отгонки реакционная масса содержит смесь способных к поликонденсации веществ (моно- и диглицидиловые эфиры ДГКП), поэтому эту реакционную смесь переносят в фарфоровую чашку, соединяют с выделенным при отгонке избыточного ЭПХГ осадком и нагревают до 136...146°C, выдерживая при этой температуре 3...3,5 ч. Контроль завершенности второй ступени поликонденсации осуществляют по относительной вязкости смолы или эпоксидному числу. Полученный олигомер охлаждают и изучают его свойства по заданию преподавателя.

### Задание

1. Получить один из эпоксидных олигомеров на основании гликолей.
2. Определить его выход (в г и вес. %).
3. Написать схемы протекающих реакций.
4. Определить растворимость полученных эпоксидных олигомеров.
5. Определить содержание эпоксидных групп в полученной смоле.
6. Рассчитать молекулярный вес смолы и степень поликонденсации.
7. Провести отверждение смолы и определить степень поликонденсации.



### 4.3. Получение эпоксидной смолы из анилина

**В** реакционную колбу (рис. 14) загружают 10 г анилина, добавляют 100...120 мл дистиллированной воды, подключают холодильник, мешалку и нагревают смесь до 60...65°C, после чего через капельную воронку в течение 1,5 ч вводят небольшо-

ми порциями ЭПХГ. Реакцию продолжают при данной температуре в течение 4 ч, после чего конденсацию анилина с ЭПХГ считают законченной. Реакционную смесь охлаждают до 50...55°C и при работающей мешалке равномерно в течение 1...1,5 ч подают 9 г NaOH (в виде 40%-ного раствора). После добавления всего количества щелочи смесь перемешивают при этой температуре еще 30 мин. По истечении указанного времени смесь охлаждают, выливают в делительную воронку и отделяют верхний слой – раствор смолы – от нижнего водно-солевого.

Раствор смолы (верхний слой) переносят в реакционную колбу, приливают воду и нагревают смесь до 60...65°C. Одновременно в реакционную колбу подают углекислый газ до полной нейтрализации реакционной среды (проба с фенолфталеином). После окончания нейтрализации мешалку выключают и смесь оставляют для расслоения.

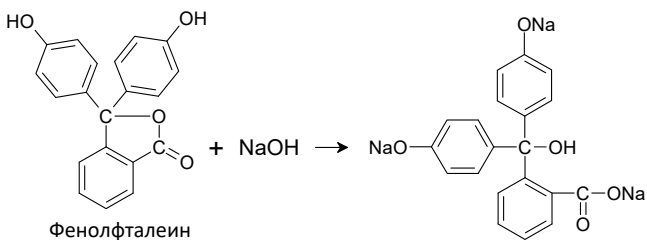
Через 30...40 мин нижний (водно-солевой) слой сливают, а смолу сушат при 70...90°C и остаточном давлении 100...150 мм рт. ст. до прекращения отгонки конденсата (установка на рис. 15). Горячую смолу выливают в фарфоровую чашку, охлаждают. Изучают свойства смолы по заданию преподавателя.

#### 4.4. Полиэпоксидные смолы

**Э**поксидные смолы, получаемые по методикам, предложенным в вариантах 1–3, имеют линейное строение, так как в процессе поликонденсации с ЭПХГ в рассмотренных примерах участвуют бифункциональные реагенты (фенолы, гликоли, анилин). Такие смолы содержат лишь концевые эпоксидные группы, а потому в результате отверждения таких смол количество сшивок в них невелико. Увеличение числа сшивок позволяет обеспечить большую прочность, тепло- и термостойкость после отверждения. Поэтому получение эпоксидных смол, содержащих в своей структуре более двух эпоксидных групп и получивших название полиэпоксидных, представляет практический интерес. В качестве гидроксилсодержащих реагентов в процессах поликонденсации с ЭПХГ при получении полиэпоксидных смол пригодны различные исходные реагенты.

## Получение эпоксидной смолы на основе фенолфталеина

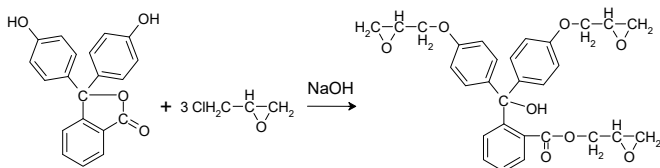
В щелочной среде фенолфталеин активируется, что сопровождается раскрытием ангидридного цикла и увеличением его функциональности.



### Методика проведения синтеза смолы

В реакционную колбу (рис. 14) загружают 9,54 г (0,03 моль) фенолфталеина и 13,9 г (0,015 моль) ЭПХГ. Смесь при перемешивании нагревают на водяной бане до 55°C, а затем через капельную воронку в течение 4 ч вводят 6,2 г NaOH (в виде 10%-ного раствора). После добавления всего количества щелочи реакционную массу нагревают до 55...60°C и выдерживают при этой температуре в течение 3,5...4 ч. При этом происходит расслоение смеси и выделение смолы из раствора. Надсмольную воду сливают декантацией, а смолу промывают горячей водой (90...95°C) до исчезновения в промывных водах ионов хлора (проба с 1%-ным раствором  $\text{AgNO}_3$ ) и полной нейтрализации реакционной среды. Горячую смолу выливают в фарфоровую чашку и сушат в термошкафу.

При взаимодействии фенолфталеина с эпихлоргидрином в щелочной среде сначала образуется триглицидиловый эфир фенолфталеина:

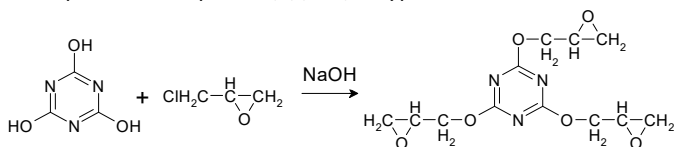


При дальнейшем нагревании происходит поликонденсация триглицидилового эфира с фенолфталеином, сопровождающаяся образованием смолы.

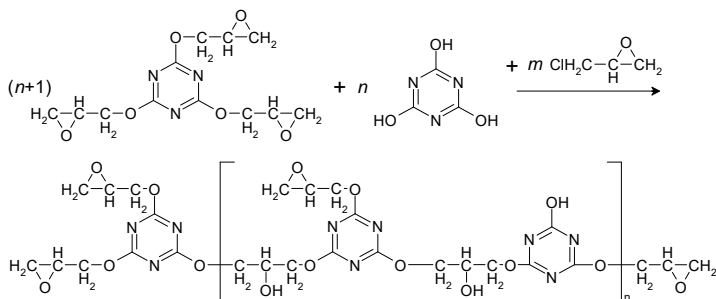
## Получение эпоксидной смолы на основе циануровой кислоты

Образование эпоксидной смолы на основе циануровой кислоты и эпихлоргидрина можно представить следующим образом.

### 1. Образование триглицидилцианурата:



### 2. Взаимодействие триглицидилцианурата с циануровой кислотой и ЭПХГ с образованием полиглицидилциануратной смолы



где  $n$  изменяется от 0 до 2.

### Методика получения полиглицидилциануратной смолы

В трехгорлую колбу с обратным холодильником, мешалкой и термометром загружают 10 г циануровой кислоты, приливают 53 г ЭПХГ и 0,08 г диметиланилина. Включают мешалку и нагревают смесь до 110...115°C. При установившемся режиме поликонденсацию проводят в течение 3 ч, после чего охлаждают реакционную смесь до 35...40°C и при работающей мешалке через боковой тубус добавляют 6 г сухого едкого натра тремя равными порциями. После загрузки всей щелочи смесь перемешивают еще в течение 1 ч.

Реакционную смесь охлаждают и отфильтровывают осадок NaCl от раствора смолы. Для более полной нейтрализации в колбу подают углекислый газ. Окончание нейтрализации в пробе из реакционной смеси контролируют фенолфталеином. После окончания нейтрализации в колбу приливают 25 мл воды, перемешивают смесь при 25...30°C в течение 3...4 мин и переносят содержимое колбы в делительную воронку, дают отстояться в течение 1 ч.

Нижний слой – раствор смолы в ЭПХГ – отделяют и дополнительно промывают водой до отсутствия ионов хлора (проба с раствором  $\text{AgNO}_3$ ). Промытую смолу сушат при остаточном давлении 600 мм рт. ст. и температуре 50°C в начале и 90°C в конце сушки до прекращения выделения конденсата.

Горячую смолу выливают в фарфоровую чашку и изучают ее свойства по заданию преподавателя.

### **Получение эпоксицированной новолачной смолы**

Получение эпоксицированной новолачной смолы, по сути, процесс полимераналогичного превращения, протекающий в две стадии.

На первой стадии происходит получение новолачной фенолформальдегидной смолы в процессе поликонденсации фенола с формальдегидом в условиях кислотного катализа. На второй стадии происходит эпоксицирование новолачной смолы эпихлоргидрином при катализе едким натром.

#### **Методика получения эпоксицированной новолачной смолы**

*Первая стадия.* В трехгорлую колбу с обратным холодильником и термометром загружают 0,3 моль фенола, 0,18 моль формальдегида (в виде 30%-ного водного раствора – формалина) и катализатор процесса поликонденсации – щавелевую кислоту в количестве 1% от загруженного фенола. При включенной мешалке и обратном холодильнике смесь нагревают до 80°C. Через 40...60 мин смесь мутнеет и расслаивается, после чего ее дополнительно нагревают при слабом кипении в течение 30 мин. По окончании реакции мешалку выключают и отстаивают смесь в течение 20...30 мин для лучшего расслоения. Верхний слой, представляющий собой надсмольную воду, сливают, а из оставшейся в колбе смолы удаляют остаточный фенол перегонкой с водяным паром (установка на рис. 12).

По окончании перегонки водный слой сливают, а смолу сушат при 50°C и остаточном давлении 100 мм рт. ст. до прекращения отгонки воды. На последней стадии отгонки, когда конденсации дистиллята уже не наблюдается, температуру повышают до 90°C. Горячую смолу выливают в фарфоровую чашку и охлаждают до комнатной температуры. Полученный продукт используют для получения эпоксицированной новолачной смолы.

*Вторая стадия.* В тщательно высушенную трехгорлую колбу с обратным холодильником, мешалкой и термометром помещают 8 г измельченной новолачной смолы и 35 г ЭПХГ. Включают мешалку и нагревают смесь до 55...60°C. Че-

рез 30 мин после достижения указанной температуры при работающей мешалке через боковой тубус в колбу загружают 4 г сухого едкого натра (тремя равными порциями) и поднимают температуру до 75°C. При такой температуре реакцию поликонденсации ведут в течение 2 ч, а затем нейтрализуют реакционную смесь путем подачи в колбу углекислого газа в течение 30 мин. Окончание нейтрализации определяют в пробе водной вытяжки смолы с фенолфталеином.

По окончании нейтрализации в реакционную массу добавляют 7 г ЭПХГ и отделяют раствор смолы в нем фильтрованием смеси на воронке Бюхнера. Раствор смолы переносят в чистую колбу, добавляют 2 г сухого едкого натра и проводят дегидрохлорирование смолы при перемешивании нагретой до 60...65°C смеси в течение 1 ч. Затем смолу отмывают водой до отрицательной реакции на ионы хлора и отгоняют избыток ЭПХГ при остаточном давлении 600 мм рт. ст., постепенно повышая температуру перегонки от 90 до 120°C. Смолу охлаждают и изучают ее свойства по заданию преподавателя.

### Задание

1. Получить полиэпоксидную смолу по одному из предложенных вариантов.
2. Определить выход смолы в г и вес. %.
3. Написать схемы химических превращений, протекающих в процессе получения смолы.
4. Определить содержание эпоксидных групп в полученной смоле.
5. Провести отверждение смолы по одному из предложенных способов.
6. Использовать полученную смолу для приготовления одного из полимерных композиционных материалов.

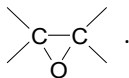


### 4.5. Количественное определение эпоксидных групп

**Э**поксидные соединения как мономерные, так и полимерные, давно привлекли внимание химиков-исследователей и химиков-технологов в силу высокой реакционной способности, открывающей широкие возможности использования этих соединений.

Своей высокой реакционной способностью эпоксидные соединения обязаны наличию в их структуре эпоксидных групп, представляю-

щих собой, как известно, трехчленный цикл, включающий два атома углерода и один атом кислорода



Содержание эпоксидных групп в эпоксидных соединениях является важной их характеристикой, особенно важно это для эпоксидных смол, для которых даже в марке указывается содержание эпоксидных групп (табл. 23).

Таблица 23. Характеристика основных типов диановых эпоксидных смол

Марка смолы	Содержание эпоксидных групп, %	Молекулярная масса	Степень поликонденсации
ЭД-22	22,1...23,5	360...390	0,09...0,18
ЭД-20	20,0...22,0	390...430	0,18...0,31
ЭД-16	16,0...18,0	480...540	0,49...0,68
ЭД-14	14,0...16,0	540...620	0,68...0,96
ЭД-10	10,0...13,0	660...860	1,13...1,80
ЭД-8	8,0...10,0	860...1080	1,80...2,51

Как следует из табл. 23, содержание эпоксидных групп в смоле косвенно характеризует ее молекулярную массу, а так как диановые эпоксидные смолы имеют линейное строение олигомерной цепи и эпоксидные группы содержатся только на ее концах, то по содержанию последних можно количественно рассчитать молекулярную массу смолы. Отсюда понятна необходимость количественной оценки эпоксидного числа при работе с эпоксидными смолами и эпоксидными соединениями.

### **Методы определения эпоксидных групп**

Универсального метода для количественной оценки содержания эпоксидных групп в соединениях не существует. Это объясняется сильным влиянием строения эпоксидного соединения как на скорость, так и на направление реакций, протекающих при аналитических процедурах.

Все существующие методы количественного определения эпоксидных групп подразделяются на *физико-химические* и *химические*.

К *физико-химическим методам* относятся:

- спектрофотометрический;
- хроматографический;
- полярографический;
- масс-спектрометрический.

Эти методы характеризуются высокой точностью по сравнению с химическими, что особенно важно при определении следовых концентраций эпоксидных групп.

Количественное определение концевых эпоксидных групп *спектрофотометрическим методом* проводят по интенсивности поглощения при длинах волн 165 и 220 нм для *УФ-спектроскопии* и при длине волны  $912\text{ см}^{-1}$  для *ИК-спектроскопии*.

*Хроматографический метод* применяется для анализа газовых смесей. В качестве сорбента используются цеолиты и силикагель, газ-носитель – гелий.

*Полярографический метод* в основном используется для анализа смесей, содержащих два эпоксисоединения, которые переводят в полярографически активные, восстанавливающиеся на ртутном электроде при различных потенциалах. Продолжительность определения составляет 2...2,5 ч.

*Масс-спектрометрический метод* анализа отличается быстротой и точностью и позволяет осуществлять непрерывный и автоматический контроль, а также обходиться малыми количествами анализируемых веществ. Однако применение этого метода ограничено из-за больших затрат на дорогостоящее оборудование, требований высокой квалификации исполнителей.

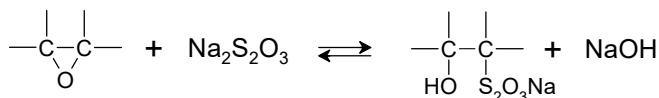
### ***Химические методы определения эпоксидных групп***

Наиболее просты и удобны для количественного определения химические методы, среди которых основную группу составляют методы, основанные на раскрытии эпоксидного цикла различными химическими реагентами. Наиболее часто для этой цели применяются:

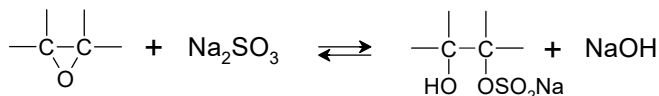


- тиосульфат натрия;
- сульфит натрия;
- вторичные амины;
- минеральные кислоты.

В первом случае реакция в водно-ацетоновом растворе протекает согласно схеме:



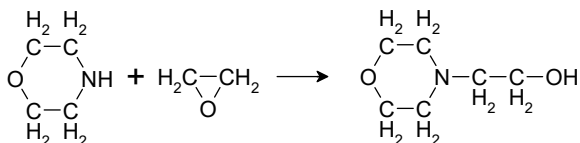
При действии на эпексидные соединения водно-ацетонового раствора сульфита натрия протекает реакция



Выделившийся в результате этих реакций едкий натр оттитровывается разбавленной уксусной кислотой в присутствии бромтимолового синего индикатора.

Эти методы применяются в основном для анализа эпексидных соединений, растворяющихся в воде.

Некоторые сравнительно активные эпексигруппы взаимодействуют со вторичными аминами, например с морфолином:

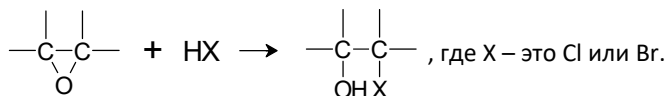


Избыток морфолина ацетируется уксусным ангидридом с образованием соответствующего амида. Выделившийся третичный амин титруют хлорной кислотой в метилцеллозольме со смешанным индикатором – тимоловый синий и ксиленцианол.

Морфолиновый метод можно использовать в тех случаях, когда имеются помехи при определении эпексидных групп другими методами.

Существует группа методов определения  $\alpha$ -окисей, основанных на применении растворов минеральных кислот, содержащих хлориды, бромиды, иодиды или роданиды щелочных или щелочноземельных металлов. Классический метод определения  $\alpha$ -окисей (метод Лубатти) основан на реакции с соляной кислотой, насыщенной хлористым магнием. В этом методе  $\alpha$ -окись реагирует с насыщенным раствором соли в соляной кислоте с образованием соответствующего хлоргидрина, а избыток кислоты оттитровывается раствором щелочи в присутствии метилового оранжевого или фенолфталеина.

Количественное раскрытие эпоксидного цикла происходит при действии на исследуемое соединение HCl или HBr в ледяной уксусной кислоте (метод Дурбетак), диоксане, пиридине или другом органическом растворителе. В этом случае протекает реакция гидрохлорирования или гидробромирования:



Растворитель выбирается в зависимости от склонности анализируемого вещества к протеканию побочных реакций. Вода неблагоприятно влияет на результаты анализа, так как в кислой среде возможна гидратация эпоксидного соединения, протекающая при участии эпоксидных групп и воды.

#### Методика определения эпоксигрупп в эпихлоргидрине и эпоксидных смолах

*Вариант 1.* В конические колбы емкостью 250 мл с притертыми пробками берут точные навески смолы по 0,2...0,4 г и растворяют каждую навеску в 75 мл ацетона. К растворам приливают точно по 20 мл 0,1 н. водного раствора HCl и кипятят с обратными холодильниками на водяной бане в течение 1 ч. Одновременно ставят контрольный опыт без навески смолы. Спустя 1 ч титруют все три пробы 0,1 н. спиртовым раствором КОН в присутствии фенолфталеина. Содержание эпоксидных групп (x, %) определяют по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,0043}{g} \cdot 100, \quad (4.1)$$

где  $V_1$  – объем 0,1 н. раствора КОН, израсходованного на титрование HCl в контрольной пробе, мл;  $V_2$  – объем 0,1 н. раствора КОН, израсходованного на титрование несвязанной HCl в исследуемом образце, мл;  $F$  – поправочный коэффициент к титру 0,1 н. спиртового раствора КОН; 0,0043 – количество эпоксидных групп, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора КОН, г;  $g$  – навеска смолы, г.

*Вариант 2.* В круглодонные колбы емкостью 250 мл с притертыми пробками помещают навески исследуемой смолы массой 0,4...0,6 г, взвешенные с точностью 0,0002 г, добавляют пипеткой 30 мл 0,2 н. раствора HCl в пиридине. Раствор HCl в пиридине готовят путем добавления к 1 л сухого перегнанного пиридина 17 мл концентрированной HCl (плотностью 1180...1190 кг/м<sup>3</sup>). Содержимое колб нагревают с обратным холодильником на глицериновой бане при 115...120 °С в течение 30...60 мин. После охлаждения колб холодильники и шлифы промывают 40...50 мл дистиллированной воды, добавляя смывы к содержимому колб, прибавляют 5...6 капель фенолфталеина и титруют 0,1 н. раствором КОН до появления устойчивой розовой окраски.

Параллельно в тех же условиях проводят контрольный опыт. Перед анализом следует определить кислотность или основность анализируемой смолы титрованием 0,1 н спиртовым раствором щелочи или кислоты и внести при расчете соответствующую поправку.

Колбы с пробками следует нагревать лишь после полного растворения смолы, так как в противном случае раствор темнеет из-за взаимодействия  $\alpha$ -окисей с пиридином и результаты получаются заниженными.

Содержание эпоксидных групп ( $x$ , %) определяют по формуле (4.1).

*Вариант 3.* В конические колбы емкостью 250 мл с притертыми пробками берут навески смолы по 0,2...0,4 г, взвешенные с точностью 0,0002 г, и растворяют каждую навеску в 75 мл ацетона. К растворам приливают точно по 20 мл 0,5 н. водного раствора HCl и кипятят с обратным холодильником на водяной бане в течение 1 ч. Одновременно ставят контрольный опыт без навески смолы. Спустя 1 ч титруют все три пробы 0,1 н. водным раствором КОН в присутствии фенолфталеина.

Содержание эпоксидных групп ( $x$ , %) определяют по формуле (4.1).

Для количественного определения эпоксидных групп в эпоксипроизводных карбазольного ряда предложена методика, которая может быть реализована как в виде макрометода, так и в виде микрометода. Достоинством макрометода является простота исполнения,

а микрометода – более высокая точность и экономия расходных материалов.

#### **Методика проведения определения эпоксидных групп в эпоксипроизводных карбазольного ряда**

*Макрометод.* В две колбы емкостью по 100 мл помещают навески определяемого вещества массой 2 г, добавляют по 0,5 г кристаллического хлористого кальция, приливают по 2,0 мл 0,5 н. раствора соляной кислоты и по 20 мл ацетона. Параллельно готовят контрольный опыт без навески смолы.

Подготовленные колбы соединяют с обратными холодильниками и нагревают на водяной бане при 65°C в течение 90 мин. После охлаждения содержимое колб титруют 0,1 н. водным раствором едкого натра в присутствии фенолового красного. Содержание эпоксидных групп (х, %) определяют по формуле (1).

В случае плохой растворимости образца в ацетоне в качестве растворителя применяют пиридин.

*Микрометод.* В две круглодонные колбы емкостью 50...100 мл помещают навески анализируемого вещества массой 0,1 г, добавляют по 0,05 г кристаллического хлористого кальция, по 1 мл 0,5 н. раствора соляной кислоты и по 10 мл ацетона. Параллельно готовят контрольную пробу, не содержащую навеску смолы.

Подготовленные колбы соединяют с обратными холодильниками и нагревают на водяной бане при 65°C в течение 90 мин. После охлаждения содержимое колб титруют 0,4 н. водным раствором едкого натра до резкого скачка потенциала в области  $\text{pH} = 7$ , определяемого с использованием рН-метра по нижеследующей методике.

1. Включить рН-метр в сеть, при этом загорается на передней панели индикатор «Сеть» (Power).

2. Вынуть электроды из стаканчика с дистиллированной водой, где они хранятся в нерабочем состоянии, промокнуть их фильтровальной бумагой.

3. Перелить анализируемый раствор из колбы в стаканчик, установленный на столик магнитной мешалки, опустить в раствор магнит и электроды, так чтобы расстояние между последними и дном стаканчика было равно 6...8 мм. Поместить в раствор термокомпенсационный электрод и включить мешалку.

4. Выбрать рабочий диапазон измерения рН и начать титрование, приливая из микробюретки по каплям раствор КОН до резкого скачка потенциала в области  $\text{pH} = 7$ . Записать объем раствора едкого кали, пошедший на титрование.

5. Аналогично оттитровать контрольную пробу, не содержащую навески смолы.

6. Вынуть электроды из оттитрованного раствора, обмыть их ацетоном а затем дистиллированной водой и поместить в стаканчик с дистиллированной водой.

Содержание эпоксидных групп ( $x$ , %) определяют по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,01172}{g} \cdot 100,$$

где  $V_1$  – объем 0,4 н. раствора КОН, израсходованного на титрование HCl в контрольной пробе, мл;  $V_2$  – объем 0,4 н. раствора КОН, израсходованного на титрование несвязанной HCl в исследуемом образце, мл;  $F$  – поправочный коэффициент к титру 0,4 н. раствора КОН; 0,01172 – количество эпоксидных групп, соответствующее 1 мл 0,4 н. раствора КОН, г;  $g$  – навеска смолы, г.

Поправочный коэффициент вычисляют по формуле

$$F = \frac{N_{\text{КОН}}}{0,4},$$

где  $N_{\text{КОН}}$  – нормальность раствора едкого кали, определяемая титрованием точно 0,1 н. раствором соляной кислоты.

#### 4.6. Отверждение эпоксидных смол

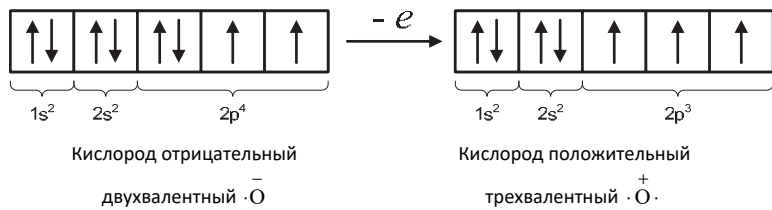
Одним из важнейших свойств эпоксидных смол является способность к быстрому переходу из термopластичного состояния в упругое твердое терморeактивное, т.е. способность отверждаться.

Диановые эпоксидные смолы содержат в своей структуре функциональные группы двух типов – вторичные гидроксильные и эпоксидные. Как те, так и другие группы способны участвовать в процессе отверждения, однако повышенная реакционная способность эпоксидных соединений вообще и эпоксидных смол в частности прежде всего объясняется наличием в их составе реакционноспособных эпоксидных групп.

Реакционная способность эпоксидной группы будет различной в зависимости от места ее расположения (на конце или внутри полимерной цепи). Установлено, что в правильно выбранных условиях она мо-

жет вступать во взаимодействие более чем с 50 различными химическими группами.

Считается, что высокая реакционная способность  $\alpha$ -оксидов объясняется особыми свойствами атома кислорода. Кислород, являясь самым электроотрицательным после фтора элементом, вместе с тем имеет большую склонность переходить в новое оксидное валентное состояние, придающее молекулам сильные основные свойства:

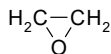


Чем же обусловлена склонность кислорода  $\alpha$ -оксидов переходить в оксидное состояние? Какой структурный фактор усиливает эту общую склонность атомов кислорода?

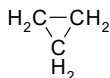
Полезно сравнить геометрию строения молекул оксида этилена и циклопропана. В настоящее время на основании достоверных измерений показано, что обе эти молекулы имеют конфигурацию трехчленных циклов и валентные углы их атомов сильно искажены.

Для углеродных атомов такое искажение валентных углов начинается еще с циклопентана, где оно незначительно и составляет порядка  $1^\circ$ . Не очень велико оно и для циклобутана ( $18^\circ$ ) и становится значительным для циклопропана ( $50^\circ$ ). Предельное искажение валентных углов достигается у олефинов, где оно составляет  $120^\circ$ . Для циклопентана и циклобутана сравнительно небольшие искажения валентных углов не сопровождаются заметными изменениями их химических свойств, а потому они по своим свойствам схожи с парафиновыми углеводородами. Циклопропан же приобретает повышенную активность. Таким образом, искажение валентных углов является одним из важнейших факторов, обуславливающих появление у атомов в молекуле новых валентных состояний. Характер возникающих при этом новых валентных состояний у

отдельных атомов определяется строением оболочек их валентных электронов. Атомы углерода и кислорода отличаются этим строением, а потому и различны химические свойства оксида этилена и циклопропана, хотя искажения валентных углов в их молекулах близки:

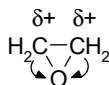


Оксид этилена ( $64^\circ$ )

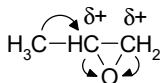


Циклопропан ( $50^\circ$ )

Благодаря высокой электроотрицательности атома кислорода молекула оксида этилена сильно поляризована следующим образом:

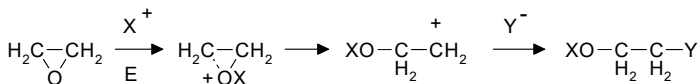


Молекулы несимметричных  $\alpha$ -оксидов тоже поляризованы, но распределение электронной плотности зависит от характера заместителей в них. Например, для оксида пропилена две связи C–O не равноценны:



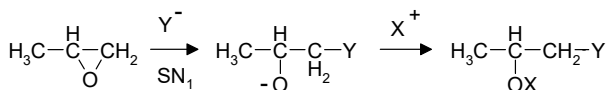
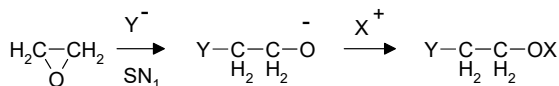
Поэтому взаимодействие  $\alpha$ -оксидов с различными реагентами может протекать тремя путями.

1. Если реагент является более кислым по сравнению с  $\alpha$ -оксидом, то взаимодействие  $\alpha$ -оксида с этим реагентом будет носить характер электрофильного раскрытия кольца и начнется с атаки протоном атома кислорода в молекуле  $\alpha$ -оксида:

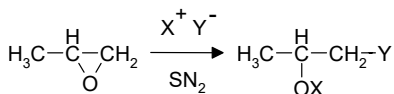
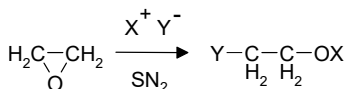


2. Если реагент является более сильным основанием, чем  $\alpha$ -оксид, то раскрытие оксидного цикла будет протекать в результате нуклеофильной атаки одного из углеродных атомов, причем для оксида этилена оба атома углерода равновероятно могут быть атакованы нуклеофилом, в несимметричных же  $\alpha$ -оксидах атакуется

главным образом атом углерода с наименьшей электронной плотностью:



3. Если  $\alpha$ -оксид и реагент сопоставимы по своей кислотно-основной силе, то раскрытие цикла произойдет в результате синхронной атаки наиболее напряженной связи C–O реагентом:



Последний процесс протекает сравнительно медленно и может быть ускорен катализаторами как кислотного, так и основного характера. Роль кислых катализаторов состоит в активации самого  $\alpha$ -оксида посредством образования оксониевого комплекса, а основные катализаторы, как правило, активируют второй реагент.

Учитывая все вышесказанное, отверждение эпоксидных смол возможно с использованием отверждающих агентов (отвердителей) как кислотного, так и основного характера, как в присутствии активаторов или катализаторов, так и без них.

В зависимости от типа отвердителя отверждение может протекать при комнатной температуре с выделением тепла или при нагревании, а отвержденная смола будет обладать разной прочностью.

Отвержденная эпоксидная смола может представлять собой гомополимер, состоящий из молекул эпоксидной смолы, связанных друг с другом через их реакционные группы, или гетерополимер, состоящий



из молекул смолы, связанных друг с другом через реакционные группы отвердителя.

На практике отверждение эпоксидных олигомеров может реализоваться одним из следующих способов.

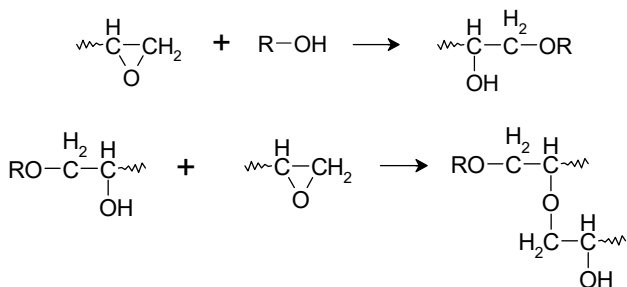
1. Самым распространенным методом является отверждение ди- и полифункциональными отвердителями различных химических классов, при взаимодействии которых с гидроксильными или эпоксидными группами смолы образуются пространственные гетерополимеры.
2. Возможно отверждение посредством полимеризации эпоксидных олигомеров по ионному механизму с образованием более высокомолекулярного гомополимера.
3. Наконец, возможно самоотверждение, когда разные функциональные группы эпоксидной смолы в определенных условиях реагируют между собой с образованием поперечных связей.

Наибольший интерес в качестве отвердителей эпоксидных смол нашли соединения следующих классов:

- спирты;
- амины;
- органические кислоты;
- ангидриды органических кислот;
- различные синтетические смолы (аминоальдегидные, фенолоальдегидные, полиамидные и др.), имеющие в своей структуре функциональные группы.

### ***Отверждение спиртами***

Спирты как отвердители эпоксидных смол не получили широкого применения. Эпоксидная группа смолы может взаимодействовать со спиртами с образованием вторичных гидроксильных групп, способных к дальнейшему взаимодействию с эпоксидными группами других макромолекул. Происходит сшивка:



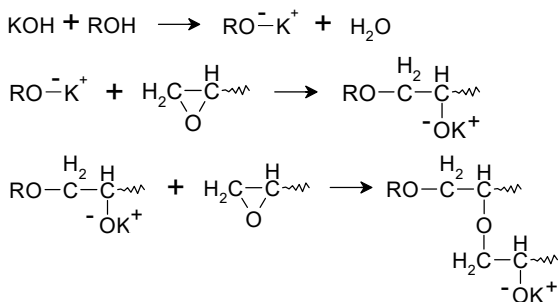
Процесс отверждения протекает при 200°C при действии различных спиртов, активность которых убывает в ряду:

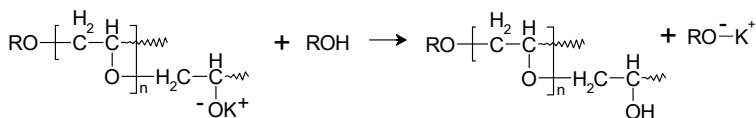
фенолы>первичные спирты>вторичные спирты>третичные спирты

Возможно отверждение спиртами при температуре порядка 100°C в присутствии катализаторов (третичные амины, неорганические основания, четвертичные аммониевые основания), при соотношении эпоксидных к гидроксильным группам, равном 1:1.

Однако отверждение эпоксидных смол спиртами в присутствии основных катализаторов протекает по механизму ионной полимеризации.

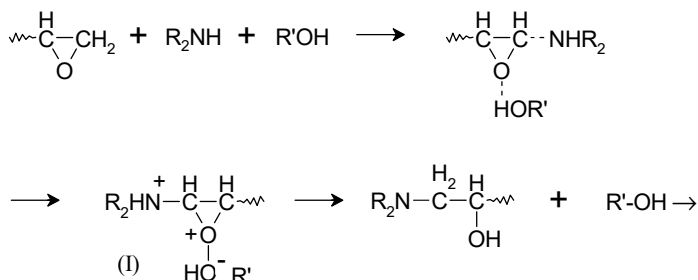
Так, неорганическое основание, например едкое кали, способствует ионизации спирта с образованием алкоксид-аниона, который затем активно взаимодействует с эпоксидной группой полимерной цепи с образованием нового алкоксидного иона и т. д. вплоть до обрыва цепи:





### Отверждение аминами

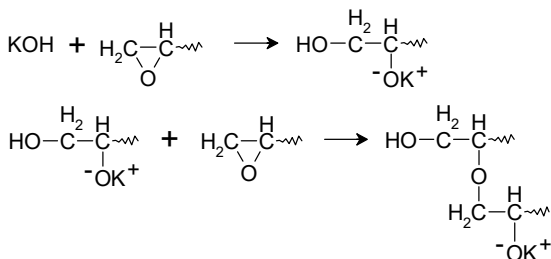
Взаимодействие эпоксидных смол с аминами, как вторичными, так и третичными, в присутствии спиртов может быть представлено схемой



Процесс протекает через промежуточное образование тримолекулярного комплекса I с последующим раскрытием эпоксидного цикла и стабилизацией спирта.

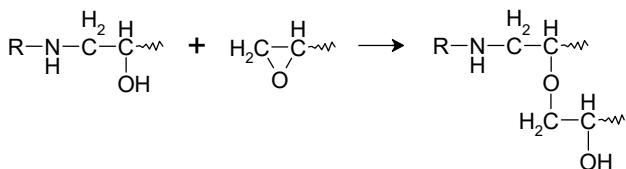
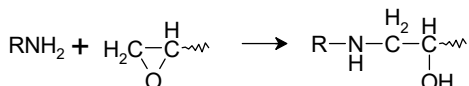
Таким образом, спирты в присутствии основных катализаторов играют скорее роль сокатализатора, нежели отвердителя.

Отверждение эпоксидных смол неорганическими основаниями и третичными аминами без сокатализаторов также протекает по ионному механизму через промежуточное образование алкоксид-аниона. Так, в присутствии едкого кали реакция протекает следующим образом:

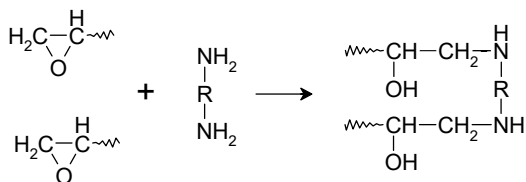


Отверждение эпоксидных смол аминами происходит без выделения побочных веществ.

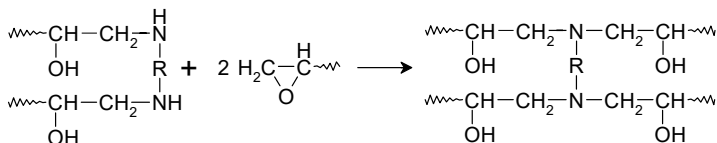
Моноамины взаимодействуют с эпоксидной группой полимера с образованием вторичного аминсоединения, которое, взаимодействуя со следующей эпоксидной группой, обеспечивает сшивку:



Диамины уже на первой стадии взаимодействуют с эпоксидными группами соседних макромолекул, сшивая их:



Процесс может развиваться дальше:



Триамины способствуют при сшивке образованию более разветвлённых структур.

Процесс отверждения первичными аминами происходит уже при 15°C и с выделением тепла. Вторичные амины реагируют медленнее первичных, и для достижения высокой степени отверждения процесс проводят при нагревании. Алифатические амины более реакционноспособны, чем ароматические. Процесс отверждения али-

фатическими аминами возможен при комнатной температуре, ускоряясь с повышением температуры, тогда как отверждение ароматическими аминами протекает достаточно эффективно лишь при температурах порядка 160°C.

Влияние некоторых отвердителей типа аминов на продолжительность и температуру отверждения эпоксидной смолы одной и той же марки представлено в табл. 24.

Таблица 24. Влияние типа амина на продолжительность и температуру отверждения эпоксидной смолы ЭД-16

Температура отверждения, °C	Продолжительность отверждения алифатическими аминами (вес. ч. на 100 вес. ч. смолы), ч			Продолжительность отверждения ароматическими аминами (вес. ч. на 100 вес. ч. смолы), ч		
	10	25	50	27	23	35
20	24...36	24...30	34...36	Отверждение не идет		
40	10...20	6...18	6...10	Отверждение не идет		
60	1,5...2*	1,5...2*	4...5	20...30	20...30	Не идет
80	0,5...1*	0,5...1*	3...4	3...4*	3...4*	Не идет
100	—	—	—	2...3*	2...3*	Не идет
120	—	—	—	1...2*	1...2*	70...80
140	—	—	—	0,5...1*	0,5...1*	16...24
160	—	—	—	20...40* мин	20...40* мин	10...14*

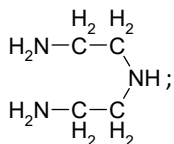
Примечание. \* – процесс отверждения сильно экзотермичен.

Из табл. 24 следует, что отверждение алифатическими аминами целесообразно проводить при температуре от 20 до 80°C с использованием 10 весовых частей амина на 100 весовых частей смолы, тогда как ароматическими аминами – при температуре 120...160°C и с добавлением 25 весовых частей отвердителя на 100 весовых частей смолы.

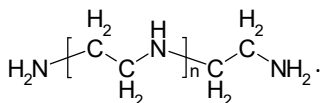
Из алифатических аминов нашли применение:

- этилендиамин (ЭДА) 
$$\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{H}_2}{\text{C}}-\underset{\text{H}_2}{\text{C}}-\text{NH}_2;$$
- гексаметилендиамин (ГМДА) 
$$\text{H}_2\text{N}-\left(\text{CH}_2\right)_6-\text{NH}_2;$$
- дициандиамин (ДЦДА) 
$$\begin{array}{c} \text{NH} \\ || \\ \text{HC} \equiv \text{N}-\text{C}-\text{NH}_2 \\ | \\ \text{H} \end{array};$$

- диэтилентриамин (ДЭТА)



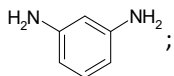
- полиэтиленполиамин



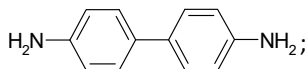
Полиэтиленполиамин по сравнению с остальными алифатическими аминами менее летуч, а потому менее токсичен.

Из ароматических аминов чаще других применяют в качестве отвердителей:

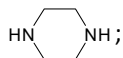
- м-фенилендиамин (м-ФДА)



- бензидин



- пиперазин



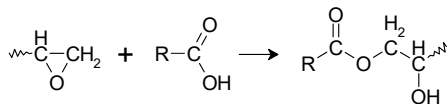
- отвердитель АФ-2 – продукт взаимодействия фенола, формальдегида и этилендиамина.

Реакция аминных отвердителей с эпоксиполимером протекает, как правило, быстро, сопровождаясь выделением большого количества тепла, которое трудно отвести. Реакционная масса может нагреться до 200°C, что способствует деструкции смолы и её преждевременному старению. К тому же аминные отвердители токсичны, а композиции эпоксидной смолы с такими отвердителями обладают малой жизнеспособностью. Поэтому отверждение аминами проводят лишь в случае сравнительно малогабаритных конструкций и при сравнительно невысоких требованиях к прочности отверждённых изделий.

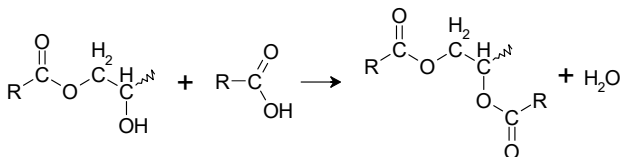
### **Отверждение карбоновыми кислотами**

Карбоновые кислоты отверждают эпоксидные смолы при повышенных температурах, взаимодействуя как с эпоксидной, так и со вто-

ричной гидроксильной группой смолы. Реакция с эпоксигруппой протекает при температурах порядка 130...180°C по схеме:

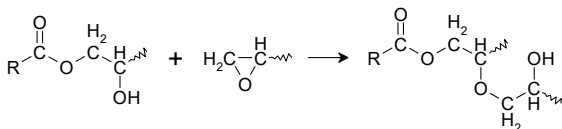


При температурах 200...240°C становятся активными гидроксильные группы смолы и имеет место их этерификация карбоновой кислотой с одновременным выделением воды:

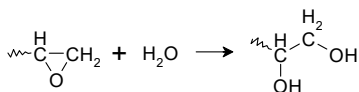


При столь жёстком температурном режиме протекают и другие нежелательные процессы:

- самоотверждение эпоксидных смол:



- присоединение выделяющейся воды к эпоксидным группам смолы:



С дикарбоновыми кислотами отверждение протекает быстрее и с выделением большего количества воды.

Использование карбоновых кислот в качестве отвердителей смолы способствует улучшению эластичности отверждённого продукта, возрастающей с увеличением радикала R в кислоте-отвердителе. Известно применение щавелевой кислоты в качестве отвердителя, ненасыщенных монокарбоновых кислот растительных масел, линейных полиэфиров с концевыми карбоксильными группами, полиакриловой кислоты.

Отверждение карбоновыми кислотами может осуществляться при более низких температурах (110...125°C) в присутствии катализаторов основного типа.

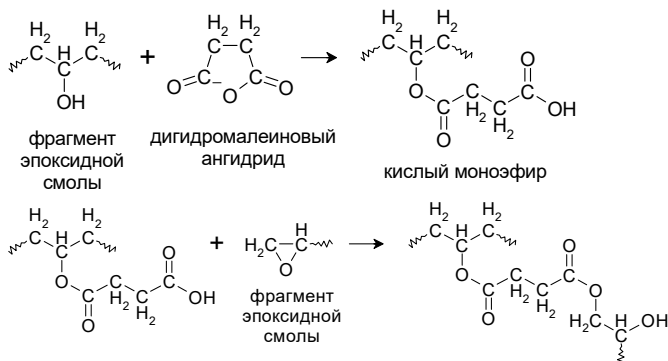
Однако отверждение органическими кислотами находит ограниченное применение в практике, так как не удается исключить нежелательные побочные процессы, а вода, выделяющаяся в процессе отверждения, ухудшает свойства отверждённого материала.

### **Отверждение ангидридами карбоновых кислот**

Ангидриды карбоновых кислот очень часто применяют в качестве отвердителей для эпоксидных смол. При отверждении ангидридами выделение тепла происходит медленно, что облегчает его отвод и даёт возможность отверждать крупногабаритные изделия. А кроме того, при отверждении ангидридами не выделяется побочных продуктов, что позволяет обеспечить высокую прочность отверждённым конструкциям.

Отверждение ангидридами карбоновых кислот происходит при высоких температурах (200°C), однако температура отверждения может быть снижена с одновременным ускорением процесса добавлением 0,1...1,0 вес. ч. на 100 вес. ч. смолы катализаторов отверждения – третичных аминов.

Отверждение ангидридами карбоновых кислот имеет ту особенность, что начинается взаимодействие отвердителя с гидроксильными группами смолы и может быть представлено схемой:






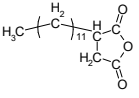


Ангидриды смешивают со смолой при температуре плавления ангидрида в количестве 20...50% от веса смолы, но обычно количество отвердителя подбирают экспериментально.

Характеристика важнейших отвердителей типа ангидридов представлена в табл. 25.

Таблица 25. Характеристика важнейших отвердителей типа ангидридов карбоновых кислот для эпоксидных смол

Ангидрид	Оптимальное количество, в вес. ч. на 100 вес.ч. смолы	Жизнеспособность смеси «смола – ангидрид»	Условия отверждения	Свойства продукта отверждения	Примечание
 Фталевый ангидрид (ФА)	65...70	100°C, 7...8 ч; 125°C, 2...3 ч; 150°C, 20...30 мин	120°C, 36...48 ч; 140°C, 24...36 ч; 160°C, 10...13 ч; 180°C, 4...7 ч; 200°C, 2...3 ч	Хорошие механические и диэлектрические свойства	В литевых и пропиточных составах в электро-технике
Ангидрид	Оптимальное количество, в в. ч. на 100 в. ч. смолы	Жизнеспособность смеси «смола – ангидрид»	Условия отверждения	Свойства продукта отверждения	Примечание
 Малеиновый ангидрид (МА)	35...40	Сильно раздражает слизистые оболочки. Используют смеси МА:ПМДА	—	—	—
 Ангидрид гексагидрофталевой кислоты (ГГФА)	65...75	30°C, 10...12 дней; 60°C, 100...110 ч; 80°C, 50... 60 ч; 110°C, 10... 13 ч	140°C, 36...48 ч; 160°C, 24...36 ч; 180°C, 3...4 ч; 200°C, 1...2 ч	Хорошие механические и диэлектрические свойства до 100°C	В литевых и пропиточных составах в электро-технике

Ангидрид	Оптимальное количество, в вес. ч. на 100 вес.ч. смолы	Жизнеспособность смеси «смола – ангидрид»	Условия отверждения	Свойства продукта отверждения	Примечание
Смесь ПМДА : МА = = 17:23 в. ч.	35...45	90°C, 50...60 мин; 120°C, 15... 20 мин	140°C, 20...24 ч; 160°C, 12...14 ч; 180°C, 7... 9 ч	Как у ПМДА	В литевых и пропиточных составах, слоистых пластиках в электротехнике
 Ангидрид додецилтантарной кислоты (ДДЯА)	125...135	25°C, 4...5 дней; 50°C, 18... 24 ч; 75 °C, 4...5 ч; 100°C, 0,5... 1 ч	100°C, 8... 10 ч; 120°C, 6...8 ч; 140°C, 3...4 ч; 160°C, 1 ч	Относительно высокое удлинение при разрыве, но прочность при растяжении меньше, чем с ФА	В литевых и пропиточных составах в электротехнике

Физико-механические свойства, другие экспериментальные свойства отверждённых эпоксидных смол существенно зависят от типа отвердителя даже одного химического класса. Поэтому в зависимости от условий применения отверждённой конструкции или материала выбирается тот или иной отвердитель, те или иные условия для отверждения смолы. Следует отметить, что ангидриды как отвердители эпоксидных смол нашли широкое применение, причём более удобны жидкие или низкоплавкие ангидриды.

Реакция ангидридов с эпоксидной смолой более сложна, чем это представлено схемой, так как одновременно могут протекать и другие реакции. Вследствие этого правильный расчёт отношения ангидрид : смола затруднителен, удобнее найти это соотношение экспериментально.

Ангидриды обеспечивают повышенную нагревостойкость по сравнению с аминами, однако большинство ангидридов сообщают ли-

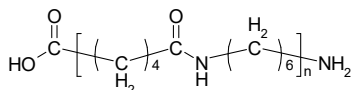
твевым составам хрупкость и требуют флексibiliзации. Почти все ангидриды чувствительны к влаге – гидролизуются, образуя кислоты. Введение флексibiliзаторов часто приводит к уменьшению нагревостойкости и химической стойкости отверждённых продуктов. Ангидриды при повышенных температурах выделяют пары, оказывающие раздражающее действие.

Кислоты обладают меньшей растворимостью в эпоксидных смолах и менее желательны как отвердители.

### **Отверждение синтетическими смолами**

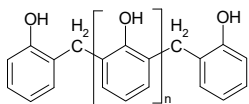
Синтетические полимеры также пригодны в качестве отвердителей эпоксидных смол в связи с наличием в их структуре тех же функциональных групп, что и в низкомолекулярных отвердителях.

Например, полиамиды могут иметь в своей структуре одновременно амино- и карбоксильные группы подобно полиамиду-6,6:



Карбоксильные группы и аминогруппы весьма реакционноспособны, а потому могут выступить в роли отвердителей для эпоксидных смол подобно карбоновым кислотам (при участии карбоксильных групп) и подобно первичным аминам (при участии концевой аминогруппы), имеющим длинный углеводородный радикал.

В структуре фенольных смол новолачного типа



(где  $n = 4 \dots 8$ ) в каждом элементарном звене со-

держатся фенольные гидроксилы. А потому отверждение эпоксидных смол фенолоальдегидами по химизму подобно отверждению их спиртами, а точнее фенолами. В фенолоальдегидных смолах резольного типа в отверждении будут участвовать также гидроксилы свободных метилольных групп.

Механизм отверждения эпоксидных смол синтетическими полимерами менее изучен и самостоятельного значения для отверждения эпоксидных смол эти полимеры не находят, зато открывают огромные возможности как для модификации эпоксидных смол другими синтетическими полимерами, так и для модификации различных синтетических полимеров эпоксидными смолами. Процессы модификации неизбежно будут сопровождаться не только увеличением молекулярной массы, но и образованием поперечных сшивок, т. е. отверждением. «Сшивающие мостики» при этом представляют собой гибкие полимерные цепи, а продукты отверждения приобретают новый комплекс ценных технических свойств.

Так при введении в эпоксидную смолу 25...40% резольных феноло- или крезолоформальдегидных смол в результате отверждения композиции при 150°C в присутствии 0,5 вес. ч. триэтаноламина образуются покрытия с высокой кислото- и щелочестойкостью и повышенной теплостойкостью.

С целью модификации известно также отверждение эпоксидных смол анилиноформальдегидными, фурановыми, полисульфидными и целым рядом других полимеров.

### ***Методики процессов отверждения эпоксидных смол***

Исходя из рассмотренных выше теоретических особенностей процессов отверждения эпоксидных смол, следует вывод об огромном многообразии рецептов и режимов при проведении таких процессов. Выбор же рецепта и режима отверждения в значительной мере определяется целью процесса отверждения.

Можно выделить следующие основные цели отверждения эпоксидной смолы.

1. Провести отверждение полученной эпоксидной смолы одним из способов и сравнить свойства смолы до и после отверждения. Объяснить причину изменения свойств и написать реакции, протекающие при отверждении смолы.
2. Процесс отверждения полученной смолы может явиться самостоятельной лабораторной работой или вариантом научного ис-

следования, курсовой или выпускной научно-исследовательской работы бакалавра, студента, магистранта. Например, при отверждении полученной экспериментально или промышленной эпоксидной смолы можно использовать отвердители разных классов и сравнивать свойства смол после отверждения разными отвердителями. Кроме того, можно использовать отвердители одного и того же класса, но разных типов, например аминные отвердители – алифатические и ароматические, первичные и вторичные, моно-, ди- и полиамины, сравнивая свойства смол после отверждения разными отвердителями.

3. Использовать процессы отверждения при получении различных полимерных композиционных материалов: клеев, лаков, заливочных масс, пенопластов, слоистых пластиков. Варьируя режимы и рецепты отверждения для одного и того же полимерного материала, сравнить прочностные или другие эксплуатационные свойства этих материалов после отверждения.

Рассмотрим все три варианта отверждения эпоксидных смол, отличающихся целями.

### **Отверждение эпоксидных смол с целью изучения их свойств**

Необходимое количество отвердителя рассчитывают исходя из содержания эпоксидных групп в смоле. На одну эпоксидную группу требуется одна реакционная группа отвердителя. Количество отвердителя  $x$  (г) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{M \cdot g \cdot a}{n \cdot 43 \cdot 100},$$

где  $M$  – молекулярный вес отвердителя;  $n$  – число реакционных групп в отвердителе;  $a$  – содержание эпоксидных групп в смоле, %;  $g$  – навеска смолы, г; 43 – молекулярная масса эпоксидной группы.

Отверждение проводят смешением рассчитанных количеств смолы и отвердителя с последующей выдержкой смеси при температуре, оптимальной для исследуемой пары «смола – отвердитель».

Отверждение можно осуществлять в фарфоровых тиглях или стеклянных пробирках. Для устранения прилипания смолы к стеклу пробир-

ки предварительно обрабатывают 10%-ным раствором кремнийорганического каучука в толуоле и высушивают в термостате при 100°C.

Эпоксидные смолы можно отверждать как в чистом виде, так и с наполнителями, количество которого можно варьировать. Рекомендуемые количества вводимых наполнителей (в вес. % от смолы) приведены ниже:

кварцевая мука	100...150
каолин	60
мел	60...100
тальк	60...80
древесная мука	30...50

При отверждении эпоксидной смолы с наполнителем сначала смешивают смолу и наполнитель до получения однородной массы, а затем добавляют к этой смеси отвердитель.

Например, в фарфоровой чашке взвешивают по 5 г эпоксидной смолы, смолу подогревают (при необходимости) на водяной бане для снижения вязкости и тщательно смешивают с остальными компонентами согласно рецепту. Полученную композицию переносят в подготовленную пробирку, металлическую кювету или фарфоровый тигель с помощью того же фарфорового шпателя, которым смешивалась композиция. Далее форма помещается в термостат, где выдерживается в заданном режиме до полного отверждения. В табл. 26 приведены характеристики наиболее распространённых отвердителей эпоксидных смол, которые можно использовать в лабораторных условиях.

Таблица 26. Характеристики наиболее распространённых отвердителей эпоксидных смол

Отвердитель	Жизнеспособность при 50°C, мин	Режим отверждения	
		Время, мин	Температура, °C
Этилendiамин	15 (20°C)	240	20
Диэтилendiамин	10	30	115
Дексаметилендиамин	20 (20°C)	360	20
Полиэтилendiамин	30	120	80
Бензилдиметиламин	20	60	80
м-Фенилендиамин	—	60	180
Малеиновый ангидрид	—	120	180...200
Фталевый ангидрид	—	120	180...200

После отверждения одним из отвердителей смолу охлаждают и сравнивают свойства смолы до и после отверждения. Объясняют причину изменения свойств и реакции, протекающие в процессе отверждения смолы.

### Влияние условий отверждения на свойства эпоксидной смолы

В табл. 27–29 приведены рецепты и режимы отверждения эпоксидных смол разными отвердителями.

Таблица 27. Отверждение эпоксидной смолы аминами

Состав композиции, г	Рецепт 1	Рецепт 2	Рецепт 3	Рецепт 4	Рецепт 5	Рецепт 6
Эпоксидная смола	5	5	5	5	5	5
Гексаметилендиамин	–	–	–	0,5	–	–
Полиэтиленполиамин	–	–	–	–	0,5	–
Дициандиамид	–	–	0,5	–	–	–
Трибутиламин	0,7	–	–	–	–	–
Бензилдиметиламин	–	0,5	–	–	–	–
М-Фенилендиамин	–	–	–	–	–	1,25
Дибутилфталат	–	–	–	(1,5)	(1,5)	–
Растворитель, мл	Ацетонитрил – 4	Ксилол – 0,5; целлозольв – 0,5	–	–	–	–
Режим отверждения						
Температура, °С	70...80	100	200	80	80	180
Продолжительность, ч	144	0,5	1	2	2	1

*Примечание.* В рецептах 4 и 5 компонент, указанный в скобках, берется или нет – по заданию преподавателя.

Таблица 28. Отверждение эпоксидной смолы ангидридами карбоновых кислот

Состав композиции, г	Рецепт 1		Рецепт 2		Рецепт 3		Рецепт 4		Рецепт 5		Рецепт 6	
Эпоксидная смола	5		5		5		5		5		5	
Фталевый ангидрид	3...3,5		1,5		-		1,75		—		—	
Малеиновый ангидрид	—		—		2 г		—		1,5		—	
Пиромеллитовый диангидрид	—		—		—		—		—		1,5	
Диметиланилин	—		0,05		—		—		0,05		—	
Дибутилфталат	—		—		—		0,75		0,75		—	
Режим отверждения												
Температура, °С	120	180...200	200	70	200	110...120	180	120	90	110		
Продолжительность, ч	1	1..2	1	0,5	1	0,5	1	1	2...3	0,5		

**Таблица 29. Отверждение эпоксидной смолы органическими кислотами и синтетическими полимерами**

<b>Состав композиции, г</b>	<b>Рецепт 1</b>	<b>Рецепт 2</b>	<b>Рецепт 3</b>	<b>Рецепт 4</b>
Эпоксидная смола	5	5	5	5
Щавелевая кислота	0,5	–	–	0,5
Растворитель, мл	МЭК – 5	Ацетон – 7,5	Этанол – 7,5	МЭК – 5
НФФС	–	1,75	–	–
РФФС	–	–	1,5	1,5
<b>Режим отверждения</b>				
Температура, °С	150	180...200	180	150
Продолжительность, ч	1	3...6	1	1
Линейный сложный олигоэфир	–	–	–	0,5

*Примечание.* НФФС – новолачная фенолоформальдегидная смола; РФФС – резольная фенолоформальдегидная смола; МЭК – метилэтилкетон.

*Вариант 1.* Приготовить композиции по рецептам 1, 2, 4 и 5 (табл. 27). Провести отверждение композиций в соответствии с указанными в табл. 27 режимами для выбранных рецептов. Определить растворимость эпоксидной смолы до и после отверждения и их поведение при нагревании. Написать схемы отверждения эпоксидной смолы трибутиламиноом, гексаметилендиамином и полиэтиленполиамином. Сравнить свойства композиций, отвержденных этими аминами, и объяснить разницу в свойствах.

*Вариант 2.* Приготовить композиции по рецептам 3, 5 и 6 (табл. 27). Провести отверждение композиций в соответствии с указанными в табл. 27 режимами для выбранных рецептов. Определить растворимость эпоксидной смолы до и после отверждения и их поведение при нагревании. Написать схемы отверждения эпоксидной смолы дициандиаминоом, полиэтиленполиамином, м-фенилендиамином. Сравнить свойства композиций, отвержденных этими аминами, объяснить разницу в свойствах.

*Вариант 3.* Приготовить композиции по рецептам 1, 3 и 6 (табл. 28). Провести отверждение композиций в соответствии с указанными в табл. 28 режимами для выбранных рецептов. Определить растворимость эпоксидной смолы до и после отверждения и их поведение



при нагревании. Написать схемы отверждения эпоксидной смолы ма- леиновым, фталевым и пиромеллитовым ангидридом. Сравнить свой- ства композиций, отвержденных этими ангидридами, и объяснить раз- ницу в свойствах.

*Вариант 4.* Приготовить композиции по рецептам 1–3, 5 (табл. 28). Провести отверждение композиций в соответствии с указан- ными в табл. 28 режимами для выбранных рецептов. Определить рас- творимость смол до и после отверждения и их поведение при нагрева- нии. Написать схемы отверждения. Сравнить свойства отвержденных смол, объяснить разницу в свойствах.

*Вариант 5.* Приготовить композиции по рецептам 1–3 (табл. 29). Провести отверждение композиций в соответствии с указанными в табл. 29 режимами для выбранных рецептов. Определить раствори- мость смол до и после отверждения и их поведение при нагревании. Написать схемы отверждения. Сравнить свойства отвержденных смол, объяснить разницу в свойствах.

*Вариант 6.* Приготовить композиции по рецепту 5 (табл. 27), 4 (табл. 28) и 4 (табл. 29). Провести отверждение композиции в соответ- ствии с указанными в табл. 27–29 режимами для выбранных рецептов. Определить растворимость смол до и после отверждения и их поведение при нагревании. Написать схемы отверждения. Сравнить свойства отвер- жденных смол, объяснить различия в свойствах.

### ***Отверждение эпоксидных смол в составе полимерных композиционных материалов***

#### **Получение пенопласта на основе эпоксидной смолы**

Пенопласт на основе эпоксидной смолы можно получить по сле- дующему рецепту (вес. ч.):

Эпоксидная смола	100
Полиэтиленполиамин	11
Порофор (динитрил азодиизомасляной кислоты)	9

Эпоксидную смолу и порофор перемешивают в фарфоровой чашке при 60...70°C в течение 10 мин, добавляют к смеси полиэтиленполиамин. Смесь быстро выливают в выложенную бумагой форму (металлический противень или фарфоровый тигель) и выдерживают в термостате при 55°C в течение 2 ч, а затем при 120°C в течение 30 мин.

В рецептах пенообразующих композиций варьируют разные отвердители и разные пенообразователи. В зависимости от типа отвердителя режим отверждения должен меняться.

### **Получение клеевых композиций на основе эпоксидных смол**

Большинство эпоксидных смол для изготовления клеев производится из эпихлоргидрина и дифенилпропана. Большое влияние на свойства клеевых композиций – жизнеспособность, температуру и скорость отверждения, механическую прочность, теплостойкость – оказывает отвердитель. Алифатические амины и некоторые низкомолекулярные полиамиды отверждают смолы при нормальной температуре, а ангидриды кислот, ароматические амины и амиды кислот – при нагревании. При использовании аминов жизнеспособность эпоксидных композиций не превышает нескольких часов; применение малеинового ангидрида позволяет получить клеящие составы с жизнеспособностью более суток. Скорость отверждения зависит от температуры: если при 100°C для отверждения композиции с малеиновым ангидридом требуется 20...25 ч, то повышение температуры до 200°C позволяет сократить продолжительность отверждения до 1 ч.

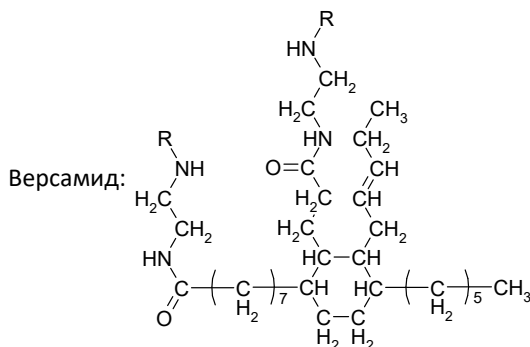
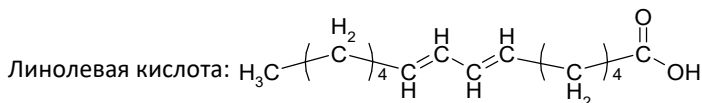
Ангидриды кислот, из которых чаще применяются ангидриды малеиновой и фталевой кислот, способствуют повышению механической прочности и твердости эпоксидных смол по сравнению с продуктами, отвержденными полиамидами.

Большинство композиций на основе эпоксидных смол являются довольно хрупкими материалами. Для устранения этого недостатка вводят пластификаторы (например, дибутилфталат) или, что является более эффективным, модифицируют эпоксидные смолы полисульфидами, каучуками или полиамидами. В качестве модифицирующих аген-



Из третичных аминов в качестве отвердителей эпоксидных смол часто применяют триэтиламин или бензилдиэтиламин.

Для отверждения эпоксидных смол при нормальной температуре применяют низкомолекулярные полиамиды, образующиеся при взаимодействии жирных кислот с алифатическими диаминами. Наиболее востребован для этих целей полиамид, представляющий собой продукт реакции димера линолевой кислоты с этилендиамином, известный под названием «версамид».



где R – водород или остаток димера линолевой кислоты.

В табл. 30 приведены характеристики эпоксидных клеев, отверждающихся при низких температурах.

Таблица 30. Характеристики эпоксидных клеев холодного отверждения

Номер рецепта	Отвердитель		Жизнеспособность при нормальной температуре, мин	Режим отверждения	
	Название	Количество, вес. ч. на 100 вес. ч. смолы		Температура, °C	Продолжительность, ч
1	Полиэтиленполиамин	6...8	60	20/100	24...72/5
2	Гексаметилендиамин	6...8	60	20/100	24...72/1
3	Диэтилентриамин	8	30	20/75...115	120/1

Номер рецепта	Отвердитель		Жизнеспособность при нормальной температуре, мин	Режим отверждения	
	Название	Количество, вес. ч. на 100 вес. ч. смолы		Температура, °С	Продолжительность, ч
4	Диметиламинопропиламин	6	240	20/100	—
5	Диметиламинометилфенол	16	60	—	—
6	Диэтиламинопропиламин	6	210	—	—
7	Бензилдиметиламин	6	229	—	—
8	Пиперидин	6	6	—	—
9	Диэтиламин	12	6	—	—
10	Пиридин	15	25	—	—
11	Низкомолекулярный полиамид	10	150	—	—

Повышение температуры отверждения позволяет значительно сократить продолжительность отверждения, а также существенно увеличить прочность клеевых соединений.

#### **Методика проведения отверждения**

При изготовлении клеевой композиции по рецепту 1 полиэтиленполиамин перемешивают с эпоксидной смолой не менее 5...7 мин. Для снижения вязкости в композицию можно добавить ацетон или толуол. Приготовление клея по рецепту 2 проводят смешением нагретой до 50...60°C эпоксидной смолы с расплавленным гексаметилендиамином. В случае невозможности применения расплавленного гексаметилендиамина, его необходимо тщательно растереть со смолой в течение 10...12 мин в твердом виде или использовать спиртовой раствор. В состав клея может быть введен дибутилфталат. Клеевой состав без пластификатора, но с наполнителем обеспечивает более высокую прочность и теплостойкость.

Клей по рецепту 11 готовится смешением эпоксидной смолы с низкомолекулярным полиамидом версамид в соотношении 1:1 на месте потребления. Готовая клеевая композиция пригодна для применения (жизнестойка) в течение 2 ч. Склеивание производится при 20°C в течение 12...24 ч при контактном давлении 0,05 кгс/см<sup>2</sup>. Повышение температуры до 150°C сокращает время отверждения до 20 мин.

Перед склеиванием необходимо подготовить рабочие поверхности склеиваемых образцов (пластины из алюминия, латуни или стали размером

10х50 мм, а также деревянные пластины 10х30 мм). Рабочую поверхность металлических и деревянных пластин обрабатывают наждачной бумагой, тщательно промывают водой с моющим средством, обезжиривают ацетоном, спиртом или смесью бензин : спирт (1:1), сушат на воздухе в вытяжном шкафу.

На подготовленные поверхности шпателем наносят клеевой слой толщиной порядка 0,1...0,3 мм и складывают склеиваемые пластины внахлест. Склеиваемые поверхности сжимают давлением 0,1...0,5 кгс/см<sup>2</sup> при нормальной температуре. Время выдержки под давлением в указанном температурном режиме для каждой клеевой композиции различно. Отверждают клеи в термостате в соответствии с заданным режимом для выбранного рецепта клеевого состава. Определяют прочность клеевого шва при сдвиге и скалывании.

Эпоксидный клей, представляющий собой сочетание диглицидилового эфира резорцина с эпоксидной смолой на основе резорцина, пригоден для склеивания металлов без нагревания. В качестве отвердителей предложены различные амины (табл. 31).

Таблица 31. Характеристики отвердителей для резорцино-эпоксидных клеевых композиций

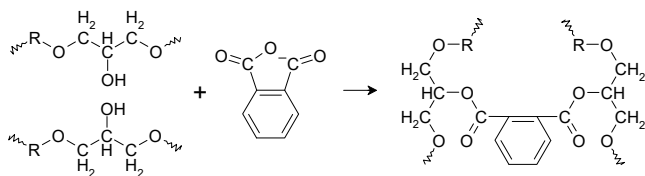
Отвердитель	Жизнестойкость, ч	Режим отверждения	
		Температура, °С	Продолжительность, ч
Триэтилентетрамин	0,2	20/82	168/24
м-Толуилендиамин	2,5	20	268
м-Фенилендиамин	1,3	20/82	168/24
п-Фенилендиамин	0,5	82	168
п,п'-Метилендианилин	1,6	20/82	168/24
Гексаметилендиамин	0,2	82	24
Пиперазин	0,2	82	168

### Эпоксидные клеи горячего отверждения

Клеи горячего отверждения отличаются более высокими прочностными характеристиками, повышенной теплостойкостью и могут использоваться для изготовления клеевых конструкций силового назначения из металлов и неметаллических материалов. Чаще всего для горячего отверждения используют ангидриды дикарбоновых кислот. Хорошим отвердителем для клеевых композиций является дициандиамид, легко растворимый в смоле при температуре выше 160°С. Возможно

также применение в качестве отвердителей карбамида, тиокарбамида, меламина, ацетамина, адипамида, *p*-толуолсульфамида и др. Эпоксидные смолы, реагируя с многоатомными фенолами, превращаются из линейных в полимеры с сетчатой структурой. Катализаторами отверждения могут быть щелочи, трехфтористый бор, фосфорная кислота, алюминиевые, цинковые, свинцовые и титановые соли органических кислот, алкоголяты алюминия и эфиры ортотитановой кислоты.

Реакцию отверждения фталевым ангидридом можно представить схемой:



#### **Методика проведения отверждения**

Для приготовления клеевых композиций на 100 вес. ч. смолы берут 30 вес. ч. малеинового ангидрида или 40 вес. ч. фталевого ангидрида. С малеиновым ангидридом смолу смешивают при температуре  $\sim 60^\circ\text{C}$ , при этом вязкость композиции получается меньше, чем у исходной смолы. Фталевый ангидрид совмещается со смолой при  $120\ldots 130^\circ\text{C}$ . Для клеев, отверждаемых малеиновым ангидридом, выдержка соединяемых поверхностей под давлением  $0,5\ldots 3,0 \text{ кгс/см}^2$  составляет  $6\ldots 8 \text{ ч}$  при  $120^\circ\text{C}$  и затем  $4\ldots 6 \text{ ч}$  при  $150^\circ\text{C}$ . В случае необходимости отверждения только при  $120^\circ\text{C}$  продолжительность нагревания должна быть увеличена до  $16\ldots 24 \text{ ч}$ .

Отверждение фталевым ангидридом производят при  $150\ldots 180^\circ\text{C}$ . Для увеличения скорости и снижения температуры отверждения до  $100\ldots 120^\circ\text{C}$  в состав клеевой композиции вводят третичные амины.

Клеи, полученные из эпоксидной смолы со щавелевой кислотой, способствует образованию химически стойких конструкций с повышенной теплостойкостью. Эпоксидные клеи, отверждаемые адиновой и полиакриловой кислотами, отличаются повышенной пластичностью.

## Жизнеспособность эпоксидных клеевых композиций

Для оценки жизнеспособности эпоксидных клеевых композиций определяют условную вязкость смолы с отвердителем.

Отвердителем служит смесь 99 вес. ч. фталевого и 1 вес. ч. малеинового ангидрида, которую получают сплавлением компонентов в фарфоровой чашке, закрытой стеклянной воронкой или часовым стеклом. После охлаждения сплав измельчают и хранят в банке с притертой пробкой.

Смешение смолы с отвердителем производят путем введения расплавленного отвердителя в нагретую смолу в соотношениях, указанных в табл. 32. Вязкость смеси определяют в шариковом вискозиметре при температуре  $100 \pm 1^\circ\text{C}$ .

Таблица 32. Условная вязкость эпоксидных смол с отвердителями

Марка смолы	Навеска, г		Условная вязкость смолы с отвердителем
	Смола	Отвердитель	
ЭД-5	120	33,6	10,0
ЭД-6	120	24	20,0
ЭД-П	120	21,6	35,0
ЭД-Л	150	20	100,0

Клеевые композиции на основе эпоксидных смол, отверждаемые дициандиамидом, представляют собой твердые продукты, выпускаемые в виде прутков или порошка.

При склеивании металлов такими клеями поверхность металла предварительно нагревают до  $100...120^\circ\text{C}$  и посыпают порошком клеевой композиции или натирают прутком. При этом клей плавится и легко растекается по поверхности. При контактном давлении  $1 \text{ кг/см}^2$  склеивание проводят по следующим режимам:

Температура, $^\circ\text{C}$	130	140	150	160	170	180	190	200
Продолжительность выдержки, мин	10...72	5...48	3...24	2...7	80...300	55...180	45...120	30...60

В состав клеевых композиций, содержащих эпоксидную смолу и дициандиамид, вводят минеральный наполнитель, например алюми-

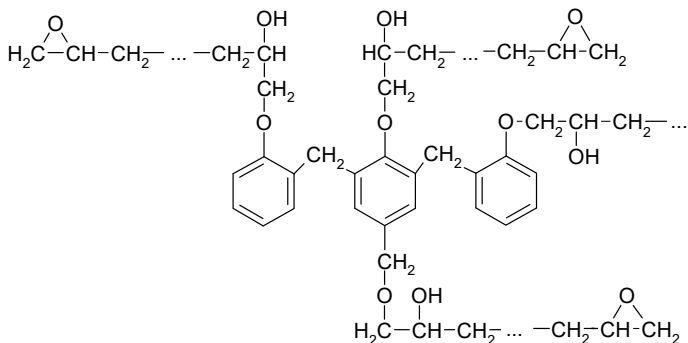


ниевую пудру. Такие клеи отверждают при 150...160 °С при выдержке от 60 до 240 мин. С увеличением продолжительности выдержки возрастает прочность клеевого шва.

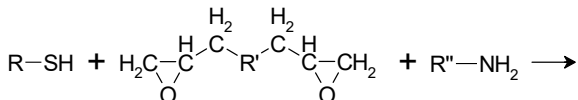
### Клеи на основе модифицированных эпоксидных смол

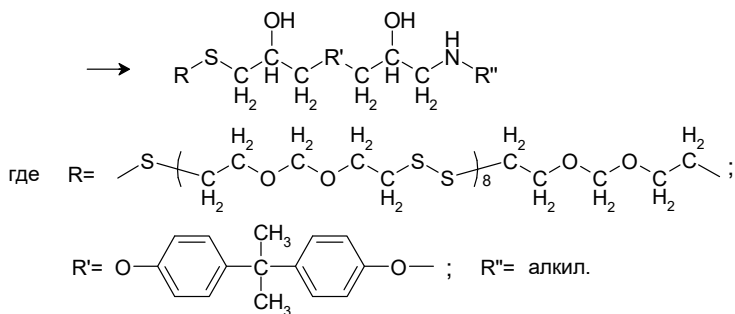
Наибольшее значение при изготовлении клеев имеют эпоксидные смолы, модифицированные фенолформальдегидными полимерами, полисульфидами и элементоорганическими соединениями.

Сплавлением эпоксидной смолы ЭД-6 с резольной фенолформальдегидной смолой при 95...110°С могут быть получены клеевые соединения. Наиболее высокая прочность достигается при соотношении эпоксидной и резольной смол 60:40. Отверждение проводят при 150...160°С в течение 8 ч. При 150...200°С происходит взаимодействие эпоксигрупп эпоксидной смолы как с фенольными гидроксилами, так и с метилольными группами резольной смолы, приводящее к отверждению:



Эпоксидные смолы реагируют с жидкими полисульфидами в присутствии органических аминов, образуя продукты, обладающие хорошими адгезионными свойствами. Реакция протекает по схеме





Клеи на основе эпоксидно-полисульфидных олигомеров обладают повышенной эластичностью, но менее теплостойки.

В табл. 33 приведены рецепты получения эпоксидно-полисульфидных и эпоксидно-резорциновых клеев.

Таблица 33. Рецепты получения эпоксидно-полисульфидных и эпоксидно-резорциновых клеев

Компоненты клея, вес. ч.	Рецепт 1	Рецепт 2	Рецепт 3
Эпоксидная смола	100	100	100
Полисульфид	10	20	—
Резорцин	—	20	20
Диметиламиноэтиловый спирт	4	—	—
Триэтиламин	4	—	—
Раствор гексаметилентетрамина (45%)	—	25	25
Наполнитель (измельченное стекловолокно)	10	—	—
Жизнеспособность клея, ч	2,5	1,5	

Отверждают эпоксидно-полисульфидные клеи при 93°C в течение 1 ч, при 25°C — 7 сут.

Клеевую композицию на основе эпоксидно-полиамидной смолы получают следующим образом:

- готовят 60%-ный раствор полиамидной смолы в смеси изопропиловый спирт : толуол = 1:1;
  - готовят 80%-ный раствор эпоксидной смолы в метилэтилкетоне;
  - смешивают полиамид и эпоксидную смолу в соотношении 10:7,5.
- Жизнеспособность клея при 20°C — 24 ч.

При склеивании дается открытая выдержка 30...60 мин, а затем выдержка при небольшом контактном давлении 3 ч при 150°С.

### **Эпоксидные лакокрасочные материалы**

Эпоксидные смолы, представляющие собой продукты взаимодействия дифенилпропана и эпихлоргидрина различной молекулярной массы (от 600...900 – жидкие смолы; до 900...5000 – твердые смолы), не способны при высыхании не только на холоде, но и при нагревании образовывать лакокрасочные покрытия с требуемыми физико-механическими и другими эксплуатационными свойствами. Для сшивания эпоксидных смол и получения полимерного покрытия в эпоксидные лакокрасочные композиции добавляют отвердители и модификаторы, способные взаимодействовать с реакционноспособными группами эпоксидной смолы.

Эпоксидные покрытия отличаются высокой адгезией к различным материалам, химической стойкостью, особенно к щелочам, а также хорошими электроизоляционными свойствами.

Все эпоксидные лакокрасочные материалы можно разбить на три группы:

- 1) содержащие органические растворители;
- 2) не содержащие органические растворители;
- 3) водоразбавляемые.

Первая группа лакокрасочных материалов наиболее разнообразна, к ней относятся:

- лакокрасочные материалы, отверждаемые на холоду аминами, полиамидами, изоцианатами;
- лакокрасочные материалы, отверждаемые при нагревании модифицирующими смолами: эпоксидные, эпoxимеламиновые, эпoxикарбамидные, эпoxиэфирно-меламиновые.

### **Эпоксидные лакокрасочные материалы, содержащие органические растворители**

Такие лакокрасочные материалы готовят двух типов: двухкомпонентные, отверждаемые на холоде с помощью отвердителей, и однокомпонентные горячего отверждения.

Двухкомпонентные эпоксидные лакокрасочные материалы состоят из:

- полуфабриката лака, эмали, грунтовки или шпатлевки;
- соответствующего отвердителя.

Полуфабрикатные материалы содержат: эпоксидную смолу; растворители; добавки, улучшающие розлив, ускоряющие отверждение (высыхание); модификаторы. В пигментированные полуфабрикатные материалы, кроме того, входят пигменты и наполнители.

Для получения двухкомпонентных материалов используют преимущественно низкомолекулярные (молекулярная масса 600...900) и среднемолекулярные (молекулярная масса 1000...2000) эпоксидные смолы, характеризующиеся относительно высоким содержанием эпоксидных групп.

*Растворители.* Эпоксидные смолы хорошо растворяются в кетонах, ацетатах, эфирах гликолей, спиртах, хлорсодержащих растворителях. В ароматических углеводородах (толуол, ксилол) растворяются только низкомолекулярные жидкие смолы. В алифатических углеводородах (уайт-спирит, бензин, гептан, гексан) эпоксидные смолы не растворяются.

*Модификаторы.* В качестве модификаторов для эпоксидных лакокрасочных систем, отверждаемых на холоде, используют битумные смолы, низкомолекулярные тиокولات, дивинилацетиленовые смолы. Введение модификаторов позволяет улучшить некоторые свойства покрытий и уменьшить расход дорогостоящей эпоксидной смолы.

*Отвердители.* Для отверждения эпоксидных лакокрасочных материалов на холоде используют аминные, полиамидные и изоцианатные отвердители. В качестве аминных отвердителей применяют: гексаметилендиамин в виде 50%-ного спиртового раствора; диэтилентриамин (ДЭТА), полиэтиленполиамин (ПЭПА), аддукт гексаметилендиамина с эпоксидной смолой. В качестве полиамидных отвердителей применяют раствор полиамидов ПО-200, ПО-201, ПО-300, рецепты которых приведены в табл. 34.

**Таблица 34. Рецепты полиамидных отвердителей  
для эпоксидных лакокрасочных материалов**

<b>Компоненты лакокрасочного материала, вес. ч.</b>	<b>Рецепт 1</b>	<b>Рецепт 2</b>	<b>Рецепт 3</b>	<b>Рецепт 4</b>
Эпоксидная смола	100	100	100	100
ПО-200	30	50	—	—
ПО-201	—	—	30	—
ПО-300	—	—	—	50
Спирт изопропиловый	35	—	—	—
Толуол	35	—	—	—
Ксилол	—	40	63	45
Этилцеллозольв	—	—	7	5
Спирт бутиловый	—	10	—	—

Алифатические амины, низкомолекулярные полиамиды и изоцианаты взаимодействуют с эпоксидной смолой довольно быстро – в течение нескольких часов, поэтому жизнеспособность лакокрасочных материалов после введения отвердителей составляет от 1 до 24 ч (преимущественно 4...8 ч) для полиаминов, 8...72 ч – для полиамидов и 1...6 ч – для изоцианатов. Жизнеспособность зависит от концентрации эпоксидной смолы в лакокрасочном материале (чем концентрация смолы меньше, тем жизнеспособность больше) и температуры, при которой хранится материал после введения отвердителя.

Однокомпонентные эпоксидные лакокрасочные материалы горячего отверждения состоят из эпоксидных смол, ускорителей отверждения и различных других добавок, а также пигментов и наполнителей (для эмалей и грунтовок).

Для получения однокомпонентных эпоксидных лакокрасочных материалов горячего отверждения преимущественно применяются высокомолекулярные эпоксидные смолы с молекулярной массой 2500...5000, отличающиеся повышенным содержанием гидроксильных групп (более 5%) и низким содержанием эпоксидных групп (менее 3%), а также высокой температурой плавления (до 150°C).

Отверждение этих материалов происходит в результате взаимодействия гидроксильных и эпоксидных групп эпоксидной смолы с реакционноспособными группами модифицирующих смол при 140...200°C. При этом образуется полимерное покрытие сетчатой структуры.

*Модифицирующее смолы.* Для получения однокомпонентных эпоксидных лакокрасочных материалов горячего отверждения в качестве модифицирующих смол применяют фенолформальдегидные, меламиноформальдегидные и карбамидоформальдегидные.

*Пигменты и наполнители.* В эпоксидных эмалях применяют химически инертные пигменты – диоксид титана, оксид хрома, железистоокисные, фталоцианиновые пигменты, технический углерод. В грунтовках используют хроматы стронция, цинка, железистоокисные пигменты, цинковую пыль. В качестве наполнителей чаще всего применяют тальк, барит ( $\text{BaSO}_4$ ), асбестовую муку и др. На 1 масс. ч. эпоксидной смолы (считая на 100%-ный продукт) вводят 0,7...1 масс. ч. пигментов и наполнителей.

Для приготовления двухкомпонентного лакокрасочного материала можно использовать эпоксидные смолы, полученные по любому рецепту в разделах 4.1–4.3, а также промышленные диановые эпоксидные смолы. В исходных эпоксидных смолах определяют растворимость и содержание эпоксидных групп, после чего по описанной выше методике готовят пленкообразующую эпоксидную композицию. Одновременно готовят поверхность металлических, стеклянных и деревянных пластинок, а также полоски алюминиевой фольги, тщательно промывая и обезжиривая их.

Методом полива из раствора наносят пленку на стеклянные, металлические или деревянные пластинки, а методом окунания – на полоски алюминиевой фольги. Пленки подсушивают в вытяжном шкафу при комнатной температуре, после чего отверждают в соответствии с заданным режимом для выбранного типа пленкообразующей композиции. Для однокомпонентных лакокрасочных композиций целесообразно использовать смолы, полученные по рецептам раздела 4.4 и отверждение композиции проводить горячим способом.

Для отвержденных пленок определяют адгезию (методом решетчатого надреза (ТУ МХП 4202-54) и эластичность пленки по шкале гибкости (ГОСТ 6806-72) на полосках алюминиевой фольги. Методики определения адгезии и эластичность пленок описаны в части 3 пособия.

## **Глава 5. Фенолоальдегидные смолы и полимерные композиционные материалы на их основе**

**Ф**енолоальдегидные смолы (ФАС) были первыми полимерами, созданными человеком более 100 лет назад.

За прошедший век были синтезированы тысячи других полимеров, сотни из которых были выпущены в виде промышленных изделий, и уже не один десяток поколений полимерных материалов сменили друг друга.

### **5.1. Состояние и перспективы развития производства фенолоальдегидных смол и материалов**

**С**егодня, при всем многообразии полимеров, ФАС занимают весомое место в общем объеме мирового производства синтетических полимеров, а дальнейшие перспективы развития полимерных материалов на основе ФАС гораздо благоприятнее, чем для большинства других видов полимеров.

Однако сегодняшняя благоприятная ситуация с ФАС существовала не всегда. Так, с конца 1940-х и до середины 1970-х гг. относительная доля ФАС в общем объеме производства полимерных материалов сокращалась за счет бурного развития термопластов и полиуретанов. Некоторые промышленно развитые страны Западной Европы и США фактически прекратили производство ФАС.

В середине 1970-х гг. начался стремительный рост производства ФАС во всех странах, что позволило говорить о втором рождении этих полимеров. Всего за 4 года (с 1975 по 1978 гг.) мировой объем производства фенольных смол увеличился с 1,3 до 2 млн т. В 1980 г. только в ФРГ было выпущено 1,5 млн т фенольных смол, что равнялось объему выпуска полиэтилена и заметно превышало выпуск поливинилхлорида и сополимеров винилхлорида.

Причин резкого изменения структуры производства и потребления ФАС несколько. Например, впечатляют достижения в химии этих полимеров, приведшие к созданию высокотермостойких и полужестких смол, востребованных такими новыми областями применения, как ра-

кетная техника, космонавтика. Однако гораздо важнее причины общечеловеческого характера: уменьшение запасов органического сырья, экономия энергетических ресурсов и охрана окружающей среды.

Быстрое истощение легкодоступных запасов нефти и природного газа привело к необходимости поиска новых источников органического сырья для синтеза полимеров. Исходные же соединения для ФАС (фенол, крезол, ксиленолы и формальдегид) можно получать не только из нефти и газа, но и из каменного угля, запасы которого весьма велики. И тогда в начале 1970-х гг. в мире разразился нефтяной кризис, крупнейшие химические концерны Западной Европы и США вновь заинтересовались органическими продуктами, добываемыми из каменного угля, что и вызвало резкое увеличение объема производства ФАС.

Вторая не менее важная причина возрождения производства ФАС связана с энергетическим кризисом. Известно, что одним из немногих реальных путей разрешения этого кризиса является экономия энергии за счет использования эффективных тепло- и холодоизоляционных материалов, имеющих низкий коэффициент теплопроводности. Оказалось, что ассортимент таких материалов, изготавливаемых на основе ФАС, необычайно широк. Немаловажно при этом, что они обладают низкой стоимостью, высокой огнестойкостью, достаточно прочны. Поэтому в последние годы интенсивно развивается индустрия пористых и волокнистых полимерных композиционных материалов, используемых во многих отраслях промышленного и гражданского строительства: пенофенопласты, стекломаты и сотопласты на ФАС в качестве связующих, древесностружечные и древесноволокнистые плиты. Например, в США с 1981 по 1985 г. производство пенопластов на основе ФАС увеличилось в 8 раз – с 5 до 40 тыс. т, тогда как выпуск пенополистирола и жесткого пенополиуретана возрос только в 2 и 3 раза соответственно. В нашей стране доля фенольных пенопластов была самая высокая – 23,6%, а среднегодовые темпы роста их выпуска в X пятилетке были наибольшими – 38% в год.

Резкому увеличению выпуска ФАС способствовали также значительные успехи в снижении токсичности этих полимеров. Так, уже созданы ФАС с пониженным содержанием мономеров (фенола и фор-



мальдегида) и даже «безмономерные» смолы. В частности, содержание свободного фенола удалось снизить до 0,8% у новолачных смол и до 0,4% – у резольных. Внедрены в промышленность установки для очистки и регенерации газообразных и жидких побочных веществ синтеза ФАС, фильтры «кипящего слоя», устройства для биологической очистки сточных вод. Разработаны марки ФАС, отверждаемые без гексаметилентетрамина и не имеющие запаха.

Второму рождению ФАС в значительной мере благоприятствовал тот факт, что уже к моменту их «первого рождения» Л. Бакеландом, который не является открывателем ФАС, были предложены не просто условия для получения смол в промышленности, но и показаны широкие возможности применения фенольных смол в составе различных композиционных материалов, а также способы их переработки и области применения.

Так, согласно первому патенту Бакеланда, фенол, формальдегид и волокнистый целлюлозный наполнитель конденсируют (в целлюлозной матрице) в присутствии катализатора при повышенной температуре. Эффективность пропитки волокон целлюлозы повышают созданием вакуума или повышенного давления; неплавкие продукты получают при избытке формальдегида. Вскоре после этого Бакеланд предложил пропитывать целлюлозный наполнитель жидкими фенолоальдегидными смолами, получаемыми при кислотном катализе. Только в 1909 г. Бакеландом запатентованы:

- пресс-композиции на основе фенольной смолы, полученной в щелочной среде, и наполнителя, которые можно перерабатывать прессованием в твердые, прочные и химически стойкие изделия сложной формы;
- фенольные смолы, которые можно применять в качестве связующего для абразивных материалов;
- растворы фенольных смол в органических растворителях для получения лаков и покрытий для консервных банок;
- термо- и паростойкие изоляционные материалы на основе ФАС, армированные асбестовыми волокнами, бумагой или тканью;

- фенольные смолы, используемые для получения изделий из древесины, имеющих твердую и стойкую к абразивному износу поверхность; эти же смолы пригодны для приклеивания к древесине облицовки из шпона;
- волокнистые плиты, получаемые смешением водной дисперсно-волокнистой пульпы с фенольной смолой; после сушки волокнистый материал отверждают, зажимая под давлением между двумя нагретыми металлическими пластинами.

Уже на стадии развития химии фенольных смол Бакеланд предложил использовать эти смолы для получения плит и труб из гетинакса, для изготовления бесшумных зубчатых колес, шпатлевок, клеев, пропиточных составов для электротехнических изделий, например конденсаторов. В настоящее время крупнейшей областью применения фенольных смол является деревообрабатывающая промышленность, а также производство прессовочных и изоляционных материалов. В этих областях используется более 75% мирового производства фенольных смол. Однако и сегодня сохранили свое значение все те области применения фенольных смол, которые были предложены еще Бакеландом (рис. 16).

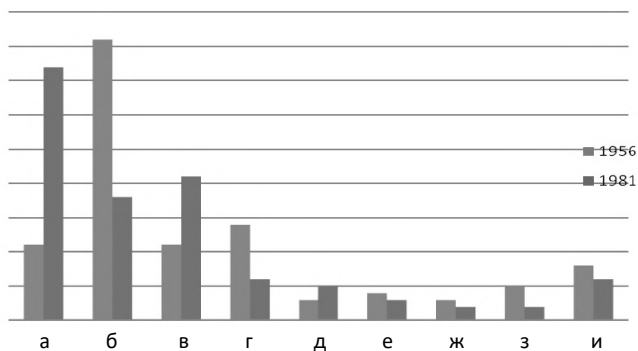


Рисунок 16. Структура потребления фенольных смол в США в 1956 и 1981 гг.:  
 а – деревообрабатывающая промышленность; б – порошковые материалы; в – изоляционные материалы; г – пропиточные составы; д – литейная промышленность; е – абразивные материалы; ж – фрикционные материалы; з – покрытия; и – прочие области применения.

Общий объем использования фенолоформальдегидных смол в мире в 2006 г. составил 4,7 млн т. На страны Западной Европы пришлось 790 тыс. т (табл. 35). Крупнейший потребитель – Германия.

По объему производства фенольных смол с большим отрывом лидируют США, затем идут Япония и Германия (табл. 36).

Таблица 35. Объемы внутреннего потребления фенолформальдегидных смол в странах Западной Европы в 2006 г.

Страна	Объем потребления тыс. т	Доля в общем объеме потребления, %
Германия	219	28
Финляндия	152	19
Италия	110	14
Испания	93	12
Великобритания	55	7
Франция	36	5
Нидерланды	36	5
Бельгия	27	3
Швеция	20	3
Австрия	18	2
Португалия	12	2
Дания	7	1
Греция	3	0
Ирландия	1	0
Люксембург	0,5	0
Исландия	0	0
Норвегия	0	0
Всего	790	100

Таким образом, почти через 70 лет после начала промышленного производства фенольных смол объем их составляет около 4% мировой продукции промышленных пластмасс (включая производные целлюлозы, но без эластомеров). На первый взгляд это количество не кажется большим. Однако фенольные смолы корректно сравнивать лишь с термореактивными смолами.

Таблица 36. Объем производства фенольных смол в 1980 и 1981 гг.

Страна	Все пластмассы, тыс. т	Реактопласты		Фенольные смолы	
		тыс. т	%	тыс. т	%
ФРГ <sup>а</sup>	6601	2136	32	230 <sup>а,в</sup>	3,5
Франция	3000	—	—	80 <sup>з</sup>	2,7
Великобритания	2260	776	34	84 <sup>з</sup>	3,7
Италия	2710	—	—	58 <sup>б</sup>	2,2
США <sup>а</sup>	16 217	2926	18	667 <sup>б</sup>	4,5
Япония	7518	1633	22	295 <sup>а</sup>	3,9
СССР	3028	—	—	367 <sup>а</sup>	12,1

*Примечание.* а – заявлено; б – на сухой остаток; в – планировалось; з – не подтверждено; д – производство в 1981 г.

Общий объем производства различных материалов на основе фенольных связующих велик. Место, которое занимают фенольные смолы в экономике сегодня, показывает их незаменимость в различных областях техники и в повседневной жизни.

Общий объем производства фенолформальдегидных смол в Европе был в 2006 г. на уровне 1067 тыс. т (по странам ЕС). Общей тенденцией последних лет является увеличение объемов производства в странах Восточной и Центральной Европы, крупнейшими поставщиками фенолформальдегидных смол на европейский рынок из которых являются Польша и Словения. В большинстве стран, которые мы традиционно относим к региону Западной Европы (Германия, Франция, Великобритания, Ирландия, Нидерланды, Италия, Испания, Португалия, Австрия, Бельгия, Швеция, Финляндия, Норвегия, Греция, Люксембург, Дания, Исландия), наблюдается снижение объемов производства.

Динамика объемов производства фенолформальдегидных смол в 17 странах Западной Европы представлена на рис. 17.

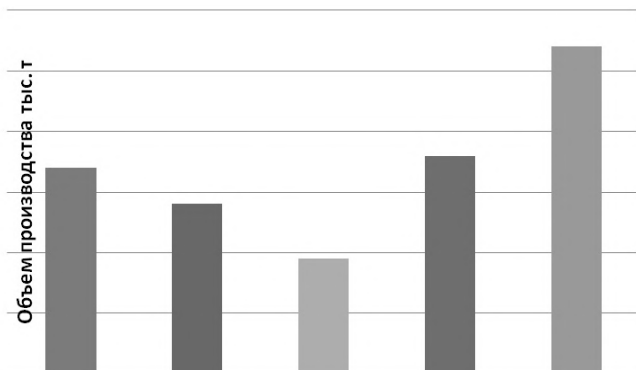


Рисунок 17. Динамика объемов производства фенолформальдегидных смол в странах Западной Европы в 2002–2006 гг.

Возникает вопрос: какова судьба фенольных смол в будущем? Долгосрочный прогноз показывает, что от других полимеров фенольные смолы отличаются надежностью источников сырья и относительно стабильной ценой. Общеизвестно, что в обозримом будущем наступит момент, когда будут истощены все месторождения нефти, но еще далеко не скоро подобное положение может сложиться с основным источником фенольных смол – каменным углем. Неплавкость, термо- и огнестойкость также немаловажные технические достоинства, способствующие дальнейшему росту рынка фенольных смол и материалов из них.

Основной тенденцией последних лет является ужесточение требований к экологичности производств, в связи с чем многие мелкие производители прекращают выпуск этой продукции. В то же время крупные предприятия, на которых и производятся новолачные смолы и пульвербакелит, с рынка уходить не намерены. По ряду позиций крупные производители упрочняют свои позиции, так как ряд предприятий, прекративших выпуск фенольных смол на собственных мощностях, продолжают использовать их в производственных процессах. Дополнительный аспект в вопросе крупных фенольных производств – занятость населения, которая, по словам производителей, является су-

щественным фактором, влияющим на производственную политику. Сворачивание производства грозит потерей значительного количества рабочих мест, чего не хотят допускать в ряде стран.

## **5.2. Основные представления о полимерных композиционных материалах**

**В** настоящее время наблюдается стремительный рост производства полимерных композиционных материалов (ПКМ), проникновение их в самые различные области техники, успешное вытеснение ими многих традиционных материалов: металлов, керамики, стекла, древесины и так называемых чистых, т. е. ненаполненных полимеров.

Можно ли утверждать, что полимерные композиты – открытие XX в.? Нет, ведь резина – классический полимерный композит – была изобретена в середине XIX в. Первый синтетический полимер – фенолоальдегидную смолу – догадались смешивать с минеральным (асбест) и органическим (древесная мука) наполнителями немедленно после ее получения. Поиски предшественников современных композитов уводят в далекое прошлое человечества. В Библии описана технология получения кирпичей, армированных волокноподобным наполнителем (соломой). Археологические раскопки доказывают, что тростник и дерево пропитывали природными смолами за 5 тыс. лет до н. э. Почтенный возраст имеют металлопласты, если причислить к ним золотую, серебряную и бронзовую краски, изобретенные в глубокой древности.

Каолин использовали в Китае за 1 тыс. лет до н. э. Большинство других природных наполнителей – карбонаты, тальк, оксиды металлов, асбест, древесную муку, целлюлозу – стали применять в комбинации сначала с природными, а затем с синтетическими полимерами на рубеже XIX–XX вв.

Углеродные волокна в полимерные композиты ввели впервые в 1950 г. Стекланные волокна стали использовать в полимерных композициях на десятилетие раньше, как только было создано их промышленное

производство. Базальтовые волокна для армирования полимерных композиционных материалов впервые применили в нашей стране. Борные волокна появились в 1959 г. В середине 1960-х гг. фирмой DuPont (США) создано высокопрочное армидное волокно кевлар. В конце 1970-х – начале 1980-х гг. введены в промышленную практику короткие волокна из нержавеющей стали для получения электропроводящих композитов и покрытые никелем частицы слюды – для этой же цели.

Новые наполнители обеспечили дальнейший прогресс в получении необычных комбинаций свойств полимерных композитов, но одновременно породили новые проблемы, например возникла потребность в поверхностно-активных веществах, способствующих лучшему взаимодействию между наполнителем и полимерной матрицей. Силановые аппреты (промежуточные вещества, улучшающие взаимодействие между двумя несовместимыми веществами) были созданы одновременно со стеклопластиковыми и долгое время доминировали. Стеарат кальция начали добавлять в пластмассы еще в начале XX в. В настоящее время известны и другие аппреты, например волан.

Наполнители природного происхождения практически полностью вовлечены в производство полимерных композиционных материалов. Резервы следует искать в различных отходах. Непрерывно растущие требования к экологической чистоте производства и потребления полимерных продуктов неизбежно приведут к необходимости повторного использования таких материалов, как резина, сшитые полиэфиры, целлюлозосодержащее сырье, многослойные материалы и т. п. в качестве сырья для получения полимерных композитов.

Следует отметить, что динамика развития наполнителей и модификаторов практически не затронула полимерной основы ПКМ: полимеры синтезировали, а затем через некоторое время в них стали вводить тот или иной наполнитель.

Сначала это были термореактивные смолы, которые в виде жидких низковязущих олигомеров относительно легко было смешать с наполнителем или пропитать ими наполнитель. В 1930-е гг. начали вводить наполнители в эфиры целлюлозы, а затем в поливинилхлорид. По-

лимеризационное наполнение – химическая прививка катализатора или инициатора к поверхности наполнителя и последующая полимеризация или сополимеризация мономеров на этих поверхностях, возможно, открывает новую страницу в химии и технологии композитов.

Анализ производства и потребления ПКМ свидетельствует о постоянном росте объемов производства этих материалов, расширении ассортимента выпускаемых композитов. Вовлекаются все новые наполнители и модификаторы в производство практически всех видов полимерных материалов, включая волокна и пленки.

В настоящее время около 20% выпускаемых в мире термопластов представляют собой ПКМ, и эта доля может достигнуть 35–40%. Для реактопластов рынок ПКМ практически стабилизировался на величине около 80%.

Технологией ПКМ предусматривалось решение трех главных задач:

1) наполнение с целью разбавления полимеров дешевыми минеральными или органическими наполнителями для удешевления материала;

2) введение различных, в том числе синтетических наполнителей в полимерную матрицу с целью создания ПКМ с улучшенными свойствами;

3) создание ПКМ главным образом для реализации свойств наполнителя; в этом случае полимер выступает в качестве связующего.

Строго говоря, инертных наполнителей не бывает, а сохранить свойства матричного полимера при разбавлении невозможно. Поэтому стремятся сохранить при получении ПКМ практически неизменными определенные потребительские свойства, и эта задача успешно решена на примере наполнения фенолоальдегидных смол при создании на их основе различных типов ПКМ.

### **Классификация композиционных материалов**

Композиционные материалы представляют собой многофазные системы, полученные из двух и более компонентов и обладающие но-



вым сочетанием свойств, отличным от свойств исходных компонентов, но с сохранением индивидуальности каждого отдельного компонента.

Если в материале можно выделить одну или несколько дисперсных фаз с размером частиц не менее  $10^{-6}$  м или если материал состоит из двух или более непрерывных фаз, то его следует относить к макрокомпозиционным материалам.

Если дисперсные фазы материала состоят из части с наибольшими размерами в интервале  $10^{-6} \dots 10^{-8}$  м и имеется только одна непрерывная фаза, то материал относится к микрокомпозиционным.

Универсального, пригодного для всех случаев определения композиционных материалов в настоящее время не может быть.

Композиционные материалы включают все материалы, имеющие в своем составе два или более компонентов. Полезно провести классификацию известных типов композитов на основе полимеров, так как анализ такой классификации может стимулировать открытие еще неизвестных типов композитов.

На рис. 18 приведена одна из возможных схем классификации полимерных композиционных материалов.



Рисунок 18. Схема классификации полимерных композиционных материалов

Из этой схемы видно, что наполненные пористые системы включают в себя и такие композиты, в которых неполимерный компонент образует более непрерывную фазу. Так, керамика, бетон и древесина являются основными веществами, которые образуют различные материалы в зависимости от способа введения в них полимера. Важной характеристикой наполненных пористых систем является степень непрерывности полимерного компонента. В случае усиления бетона в процессе изготовления введением эмульсии полимерного латекса можно создавать материалы с непрерывной и дискретной фазой полимерного компонента – в зависимости от состава смеси. В то же время добавление мономера в смесь или пропитывание мономером затвердевшего бетона может приводить к образованию двух различных морфологических типов материалов, в каждом из которых полимерный компонент может образовывать более или менее непрерывную фазу.

Если полимерный компонент образует непрерывную фазу, в него могут быть введены частицы, имеющие форму сфер, цилиндров или пластин. В этом случае получают другой тип ПКМ, названный авторами «усиленные полимеры». С точки зрения влияния методов смешения на свойства таких материалов наиболее изучены композиты, содержащие волокна. Волокна могут быть непрерывными или иметь конечную длину, быть ориентированными или беспорядочно располагаться в матрице, а также быть частично ориентированными. Ленточные композиции могут быть рассмотрены как двумерный аналог высокоориентированного непрерывного волокна, помещенного в матрицу полимера. Усиленные эластомеры отличаются от усиленных пластмасс механическими свойствами полимерного субстрата и соотношением размеров усиливающих частиц и полимерной цепи.

Большой класс композитов может быть назван макроскопическими композитами. К этому классу относятся слоистые пластики, адгезионные соединения, пенопласты и лакокрасочные покрытия. Лакокрасочные покрытия по своей сути являются композиционными материалами, поскольку представляют собой слоистый материал и включают несколько типов пигментов. Пенопласты с открытыми и закрытыми по-

рами существенно различаются, так как в них изменяется непрерывность газовой фазы. Слоистые пластики с тканями также могут быть классифицированы как композиционные материалы с волокнами, хотя ткани сами по себе имеют двумерную структуру.

Большинство из перечисленных в схеме на рис. 18 типов ПКМ могут быть получены и получают на основе фенолоальдегидных связующих.

### **Классификация полимерных смесей**

Фенолоальдегидные связующие, наряду со многими вышеперечисленными достоинствами, обладают рядом недостатков. Так, некоторых потребителей не устраивает хрупкость фенольных смол, их неуниверсальная химическая стойкость, сравнительно невысокая текучесть. Эти обстоятельства привели к необходимости модификации ФАС различными методами, в том числе и путем смешения с другими синтетическими полимерами.

Полимерные системы, в состав которых входят два полимера, начали применяться давно для получения материалов, сочетающих свойства обоих смешиваемых полимеров. Так, еще в начале XX в. хрупкость полистирола пытались уменьшить добавлением каучука. В конечном итоге это привело к созданию широкой гаммы ударопрочных пластмасс, хрупкость которых удалось резко понизить благодаря наличию микрофазы каучука.

В настоящее время общепринято мнение, что различные материалы можно получить, используя любые сочетания полимеров, не опасаясь их «несовместимости».

К смесям полимеров следует относить системы, полученные смешением двух или более полимеров в условиях, при которых смешиваемые компоненты могут необратимо деформироваться. Эти условия включают смешение полимеров при температурах выше температуры стеклования или температуры плавления (не обязательно выше температуры текучести), смешение растворов с последующим высушиванием или осаждением, смешение полимеров с олигомерами с последующим

отверждением, смешение латексов или водных дисперсий с последующими коагуляцией и перемешиванием.

Смеси полимеров являются одним из видов полимер-полимерных систем, включающих смеси с полимерным наполнителем, взаимопроницающие сетки, привитые полимеры и т. п. Фазовая структура этих систем задается не только (и не столько) условиями смешения, а в первую очередь дисперсностью полимерного наполнителя, сохраняющего форму частиц при смешении, степенью набухания полимеров в мономере, кинетикой привитой полимеризации и т. п.

Полимер-полимерные системы, в свою очередь, являются составной частью композиционных материалов, в полимерной матрице которых наряду с другой (другими) полимерной фазой могут присутствовать частицы минеральных и вообще неполимерных фаз.

В основу классификации полимерных смесей могут быть положены состав, морфология, методы синтеза или области применения. Одна из возможных схем классификации полимерных смесей приведена на рис. 19.



Рисунок 19. Схема классификации полимерных смесей

В приведенной схеме блок-сополимеры рассматриваются как частный случай привитых сополимеров, поскольку процесс их образо-

вания можно считать прививкой, которая происходит по концам цепи. Взаимопроникающие сетки (ВПС) представляют собой подкласс латексных смесей, которые, в свою очередь, входят в подкласс смесей на основе двух предварительно заподимеризованных гомополимеров. В класс композитов на основе двух мономеров можно включить также статистические и чередующиеся сополимеры. Хотя иономеры встречаются и в виде статистических сополимеров, в схеме они представлены в виде одного из возможных подклассов блок-сополимеров. Звездообразные сополимеры составляют еще один такой подкласс.

Приведенная схема классификации позволяет разделить совместимые и несовместимые, а также кристаллические и аморфные полимерные пары. Так, большинство рассматриваемых на схеме пар могут быть составлены либо из двух аморфных, либо из одного кристаллического и одного аморфного полимеров. Относительное содержание обоих компонентов также является важным фактором. Так, инверсия состава для композиции «полимер – каучук» приводит к образованию другого материала. Предполагается, например, пять главных типов структур, наблюдаемых в блок-сополимерах:

- эластомерные сферы и цилиндры, диспергированные в матрице пластика;
- стеклообразные сферы и цилиндры в каучукоподобной матрице;
- чередующиеся ламели стеклообразного и эластомерного компонентов.

Используя один и тот же метод получения, можно создать материалы, в которых оба компонента являются либо стеклообразными, либо каучукоподобными, либо один из компонентов стеклообразный, а другой – каучукоподобный.

Обычные привитые сополимеры отличаются от частично привитых тем, что они либо образуются в результате прививки к реакционным центрам, исключая образование гомополимера, либо при их получении принимают специальные меры, чтобы избежать образование гомополимера, либо очищают от него образующийся материал.

Частично привитые сополимеры образуются в результате реакций, в которых инициирование и обрыв цепи отделены от мест прививки и прививка зависит от случайных событий, подчиняющихся статистическим закономерностям, таких как прививка полимера 2 по двойным связям полимера 1, передача цепи и другие реакции.

Блок-сополимеры и некоторые типы ВПС могут быть рассмотрены как нормальные привитые полимеры, тогда как латексные материалы и материалы, полученные из раствора, принадлежат к категории частично привитых. Термин «поверхностная прививка» может быть применен к материалам, в которых инициирование или обрыв цепи происходит на поверхности.

### **5.3. Теоретические основы образования и отверждения фенолоальдегидных смол**

**Ф**енолформальдегидные смолы получают методом поликонденсации из фенолов и альдегидов. В качестве фенольного сырья наряду с фенолом используют крезолы, ксиленолы, многоядерные соединения, например бисфенол и др. К альдегидам, применяемым для получения фенолоальдегидных смол, относятся формальдегид, фурфурол, паральдегид, альдегиды масляной, бензойной, салициловой и кротоновой кислот, акролеин, глиоксаль и т. д. Однако основным сырьем для производства смол является фенол и формальдегид.

Фенолоальдегидные смолы и материалы на их основе были первыми промышленными синтетическими полимерами. Толчком к их производству послужил как дефицит природного сырья, так и необходимость замены природных материалов синтетическими.

Впервые смолообразные продукты поликонденсации фенола с ацетальдегидом в присутствии соляной кислоты были получены в 1872 г. Байером. Однако «осмоление», с точки зрения химика-органика того времени, рассматривалось лишь как помеха для выделения индивидуальных соединений. В 1891 г. Клиберг получил при взаимодействии фенола с избытком формальдегида неплавкие и нераство-

римые продукты пористой структуры. Однако лишь к 1909 г. Бакеланд и Лебах технически обосновали возможность промышленного производства фенолформальдегидных олигомеров и пластических масс на их основе, получивших название бакелитов.

В 1912–1913 гг. Г. С. Петров, В. И. Лисев и К. И. Тарасов разработали способ производства карболитов – первых отечественных пластмасс на основе продуктов поликонденсации фенола с формальдегидом, получаемых в присутствии нефтяных сульфокислот (контакт Петрова).

Важнейшей особенностью фенолформальдегидных смол является их способность в сочетании с различными наполнителями – порошкообразными, волокнообразными и листовыми – образовывать материалы с широким диапазоном свойств.

До 1925 г. прессовочные материалы изготавливались на основе спиртовых растворов или водных эмульсий жидких термореактивных олигомеров. После 1925 г. было освоено производство прессовочных материалов из твердых термопластичных олигомеров, древесной муки и уротропина.

Высокие физико-механические и диэлектрические показатели, способность длительное время работать в различных климатических зонах обеспечили фенопластам широкое применение в различных отраслях техники, особенно в электротехнике, приборостроении и машиностроении.

В настоящее время выпускается более 20 олигомеров новолачно-го и резольного типов и свыше 200 наименований фенопластов различного назначения.

В эпоху бурного развития пластмасс трудно дать прогноз относительно фенопластов – наиболее старых полимерных материалов. Однако с уверенностью можно сказать, что и в настоящее время они не утратили своего значения и есть основания рассчитывать на долгосрочный, хотя и незначительный, абсолютный рост производства фенопластов, несмотря на снижение их относительной доли в общем объеме выпуска пластмасс. Увеличивается не только производство, но и расширяются области применения модифицированных фенолоальдегидных олиго-

меров для лаков и клеев. Для их модификации используются нитрильные каучуки, полиамиды, поливинилхлорид, поливинилацетали, эпоксидные, кремнийорганические и другие полимеры. Такие совмещенные материалы обладают улучшенным комплексом технологических и физико-механических свойств, а потому более востребованы.

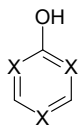
Поликонденсация фенола с формальдегидом – сложная совокупность последовательных и параллельных реакций: наиболее типичные и многократно повторяющиеся – присоединение формальдегида к фенолу (гидроксиметилирование фенола) и поликонденсация образовавшихся метилолфенолов между собой или с олигомерными продуктами.

При гидроксиметилировании формальдегид присоединяется к фенолу в *o*- и *p*-положения, атомы углерода в которых имеют повышенную электронную плотность.

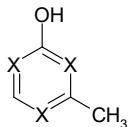
Как известно, фенольные гидроксилы, являясь заместителями первого рода, ориентируют присоединяющиеся молекулы формальдегида преимущественно в *o*- и *p*-положения. Число свободных реакционноспособных *o*- и *p*-положений в бензольном кольце определяет функциональность фенола и его гомологов при образовании продуктов поликонденсации.

По функциональности различают:

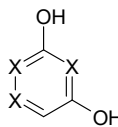
трифункциональные фенолы



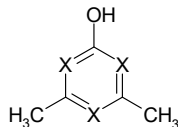
Фенол (1)



м-Крезол (2,28)

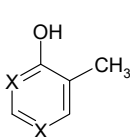


Резорцин

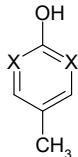


3,5-Ксиленол (7,75)

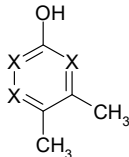
бифункциональные фенолы



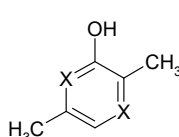
о-Крезол (0,76)



п-Крезол (0,35)



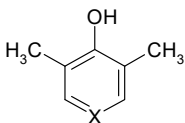
3,4-Ксиленол (0,83)



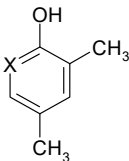
2,5-Ксиленол (0,71)



## монофункциональные фенолы



2,6-Ксиленол (0,16)



2,4-Ксиленол

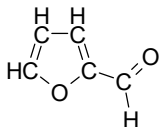
В скобках приведены данные о реакционной способности фенола и его гомологов по отношению к формальдегиду в щелочной среде (за единицу принята реакционная способность фенола).

Процесс поликонденсации фенола с формальдегидом зависит от следующих факторов, существенно влияющих на строение и свойства конечного продукта:

- а) функциональности и реакционной способности исходных фенолов;
- б) типа катализатора и pH реакционной среды;
- в) мольного соотношения фенол : альдегид;
- г) продолжительности и температуры реакции.

При поликонденсации формальдегида и фурфурола с трифункциональными фенолами могут быть получены как термопластичные, так и термореактивные олигомеры. Бифункциональные фенолы образуют только термопластические олигомеры.

Из альдегидов лишь формальдегид  $\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$  и фурфурол



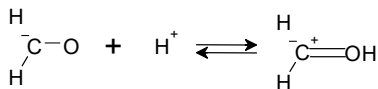
способны образовывать термореактивные олигомеры

при поликонденсации с трифункциональными фенолами. Другие альдегиды (уксусный, масляный и др.) вследствие пониженной химической активности и пространственных затруднений термореактивных олигомеров не образуют.

Процесс поликонденсации фенолов с формальдегидом в отсутствие катализаторов протекает с невысокой скоростью. Поэтому реакцию чаще всего проводят при катализе протонными кислотами или основаниями. Иногда катализ осуществляется солями металлов.

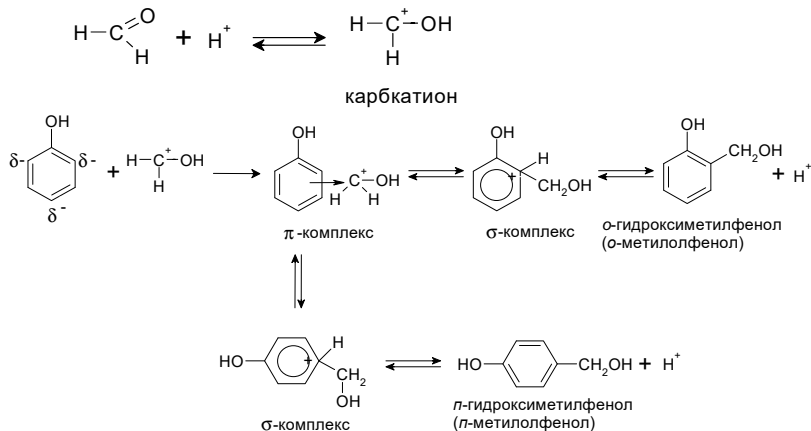
Кислотному катализу подвержены как реакция гидроксиметилирования, так и поликонденсации.

Сущность кислотного катализа гидроксиметилирования – повышение электрофильности формальдегида за счет его протонирования с последующим образованием карбкатиона:



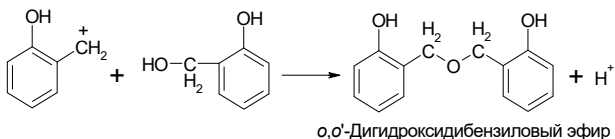
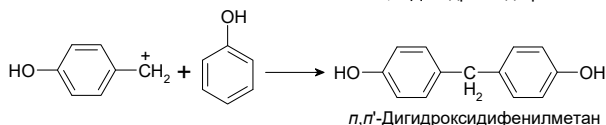
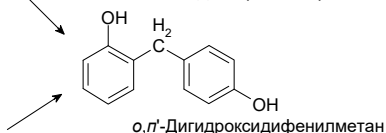
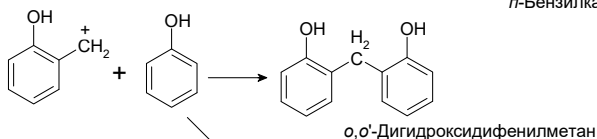
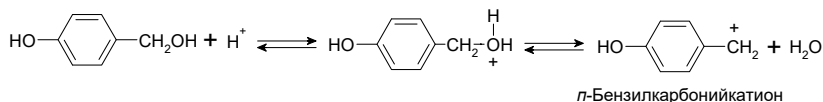
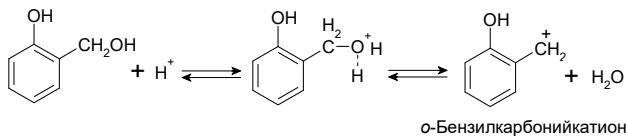
где  $H^+$  – протон кислоты-катализатора.

Карбкатион далее атакует молекулу фенола в орто- или пароположении, имеющую повышенную электронную плотность. Через промежуточное образование  $\pi$ - и  $\sigma$ -комплекс в результате взаимодействия фенола с карбкатионом образуются *о*- и *п*-метилолфенолы с одновременным выбросом протона:



В кислой среде *о*- и *п*-метилолфенольные производные не ста-  
бильны, так как они быстро протонируются и образуют сравнительно  
устойчивые и долгоживущие *о*- и *п*-бензилкарбониевые ионы, которые,

в свою очередь, реагируют как электрофильные агенты с фенолом или с его метиловыми производными:



Относительные скорости и энергии активации этих реакций приведены в табл. 37.

В сильноокислой среде (pH = 1...2) образуется преимущественно o,p'-дигидроксиdifенилметан; увеличение pH приводит к увеличению доли изомера – o,o'-изомер.

Дальнейший рост макромолекулы происходит в результате последовательного протекания реакций присоединения CH<sub>2</sub>O к дигидрок-

сидифенилметанам с образованием новых метилольных групп и последующей их конденсации (замещения).

Скорость реакции присоединения в 5...8 раз ниже скорости замещения. Поэтому при проведении поликонденсации фенола с формальдегидом в кислой среде в молекулах образующихся олигомеров содержится незначительное количество метилольных групп.

Таблица 37. Относительная скорость и энергии активации реакций

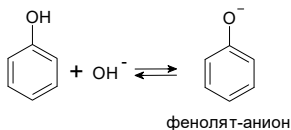
Реакция	Относительная скорость	Энергия активации	
		кДж/моль	ккал/моль
<p> <chem>c1ccccc1O</chem> + <chem>CH2OH</chem> <math>\xrightarrow{H^+}</math> <chem>Oc1ccccc1CO</chem> (o-Метилолфенол)  <math>\xrightarrow{H^+}</math> <chem>Oc1ccc(CO)cc1</chem> (p-Метилолфенол)         </p>	1	93,5	22,3
<p> <chem>Oc1ccccc1CO</chem> + <chem>c1ccccc1O</chem> <math>\rightarrow</math> <chem>Oc1ccccc1C(c2ccccc2O)c3ccccc3O</chem> (o,o'-Дигидроксидифенилметан)  <math>\rightarrow</math> <chem>Oc1ccccc1C(c2ccc(O)cc2)c3ccccc3O</chem> (o,p'-Дигидроксидифенилметан)         </p>	4	96,0	22,9
<p> <chem>Oc1ccc(CO)cc1</chem> + <chem>c1ccccc1O</chem> <math>\xrightarrow{H^+}</math> <chem>Oc1ccc(C(c2ccccc2O)cc3ccc(O)cc3)cc1</chem> (p,p'-Дигидроксидифенилметан)  <math>\xrightarrow{H^+}</math> <chem>Oc1ccc(C(c2ccccc2O)c3ccccc3O)cc1</chem> (o,p'-Дигидроксидифенилметан)         </p>	56	72,5	17,3
<p> <chem>Oc1ccc(CO)cc1</chem> + <chem>c1ccccc1O</chem> <math>\xrightarrow{H^+}</math> <chem>Oc1ccc(C(c2ccccc2O)c3ccccc3O)cc1</chem> (o,p'-Дигидроксидифенилметан)         </p>	10	79,3	18,9

Кинетика поликонденсации фенола с формальдегидом при кислотном катализе удовлетворяет уравнению

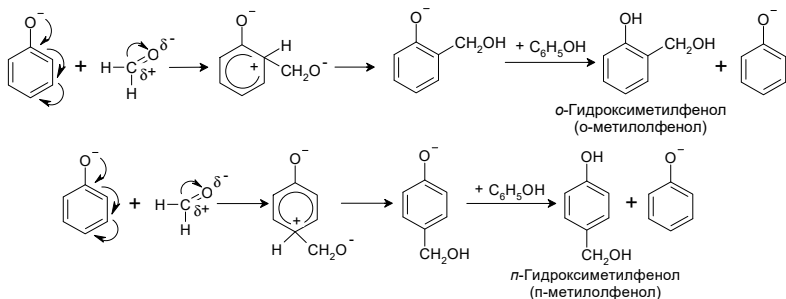
$$r = k \cdot a_i \cdot [\text{ArH}] \cdot \text{CH}_2\text{O},$$

показывающему, что самой медленной стадией является взаимодействие молекулы альдегида, активированной протоном, с ароматическими соединениями.

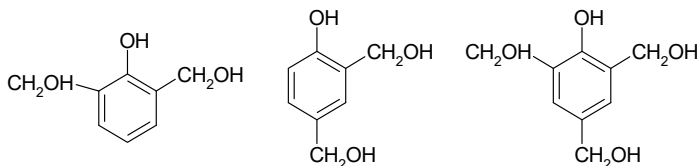
Фенол взаимодействует с формальдегидом не только при кислотном, но и при щелочном катализе. В присутствии оснований фенолы находятся в виде анионов:



При этом ионный заряд распространяется на всю сопряженную систему фенольного кольца, облегчая замещения в орто- и пара-положениях:



В щелочной среде и при избытке альдегида метилфенолы взаимодействуют с альдегидом ступенчато с образованием смеси ди- и тригидроксибензиловых спиртов (ди- и триметилфенолов или фенолоспиртов) в соотношениях, зависящих от условий реакции:



*o,o'*-Дигидроксиметилфенол  
(*o,o'*-Диметилфенол)

*o,p'*-Дигидроксиметилфенол  
(*o,p'*-Диметилфенол)

*o,o,p'*-Тригидроксиметилфенол  
(*o,o,p'*-Триметилфенол)

Относительные скорости протекания этих реакций и энергии их активации могут быть охарактеризованы и представлены в табл. 38.

Таблица 38. Относительные скорости и энергии активации

Реакция	Относительная скорость	Энергия активации	
		кДж/моль	ккал/моль
 <chem>Oc1ccccc1.CO&gt;&gt;Oc1ccccc1CO.Oc1ccc(CO)cc1</chem>	1  0,5	88,2  86,1	21,1  20,6
 <chem>Oc1ccccc1CO.CO&gt;&gt;Oc1cc(CO)cc(CO)cc1.Oc1cc(CO)ccc(CO)c1</chem>	0,9  0,7	85,3  79,4	20,4  19,0
 <chem>Oc1ccc(CO)cc1.CO&gt;&gt;Oc1cc(CO)ccc(CO)c1</chem>	0,9	87,7	21
 <chem>Oc1cc(CO)cc(CO)cc1.CO&gt;&gt;Oc1cc(CO)cc(CO)c(CO)c1</chem>	1,5	80,7	19,7
 <chem>Oc1cc(CO)ccc(CO)c1.CO&gt;&gt;Oc1cc(CO)cc(CO)c(CO)c1</chem>	0,6	80,2	19,2

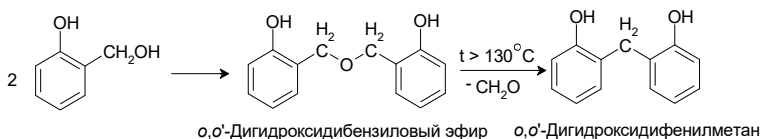
Реакции конденсации фенолоспиртов в щелочной среде протекают сравнительно медленно, поэтому метилолфенолы относительно

устойчивы и могут быть выделены в чистом виде. Соотношение пара- и ортозамещения зависит от pH среды, возрастая с уменьшением pH (при pH = 8 оно равно 1,1, а при pH = 13 составляет 0,38), а также от природы катиона в катализаторе. В ряду катионов оно уменьшается:  $Mg < Ca < St < Ba < Zi < Na < K$ .

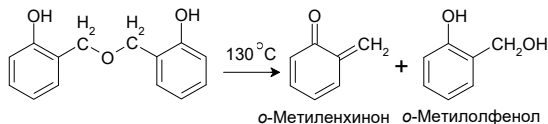
Поскольку при щелочном катализе с альдегидом реагирует не фенол, а фенолят-анион, концентрация которого соответствует количеству добавленной щелочи, то скорость реакции не зависит от концентрации фенола:

$$w = k \cdot [\bar{O}H] \cdot CH_2O.$$

Метилольные группы метилолфенолов благодаря поляризующему действию кислородного атома фенольных гидроксильных групп обладают большей реакционной способностью, чем OH-группы ароматических спиртов. В определенных условиях ( $pH > 7$  и  $t > 80^\circ C$ ) метилолфенолы способны взаимодействовать друг с другом и с исходным фенолом. Взаимодействие фенолоспиртов друг с другом сопровождается образованием продуктов с диметиленэфирными связями, которые при нагревании распадаются с выделением формальдегида и образованием дигидроксидифенилметанов. Например,

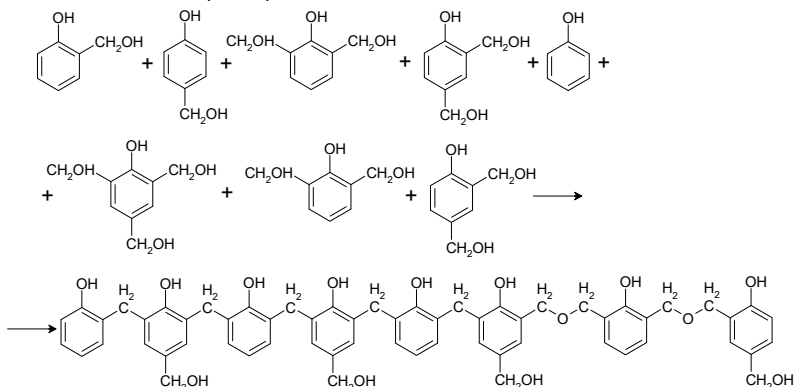


Процесс термического разложения продуктов с диметиленэфирными связями сопровождается образованием хинонметидов (метиленихинонов):



Вследствие высокой активности хинонметиды легко полимеризуются. Доля продуктов с диметиленэфирными связями невелика из-за низкой скорости взаимодействия фенолоспиртов друг с другом.

При взаимодействии метилолфенолов с фенолом и друг с другом образуются олигомерные продукты с метиленовыми и метилэнэфирными связями, например:



Реакция конденсации фенолоспиртов в щелочной среде протекает сравнительно медленно, поэтому они могут быть выделены в чистом виде. Однако при повышении температуры выше  $70^{\circ}\text{C}$  и  $\text{pH} < 7$  реакция поликонденсации фенолоспиртов ускоряется.

В зависимости от условий при взаимодействии фенола с формальдегидом могут быть получены два типа олигомерных продуктов – олигомеры линейного строения с термопластичными свойствами (новолаки) и олигомеры разветвленного строения с термореактивными свойствами (резолы).

Термопластичные олигомеры образуются при взаимодействии фенолов с формальдегидом в следующих условиях:

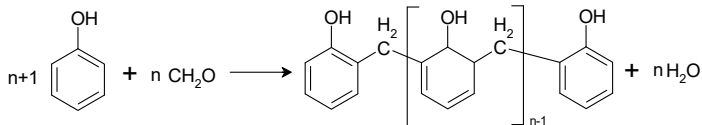
- в случае трифункционального фенола при избытке последнего (соотношение фенол : формальдегид =  $1:0,78...0,86$ ) в присутствии кислотных катализаторов; при отсутствии избытка фенола образуются резольные олигомеры;
- при большом избытке формальдегида (фенол : формальдегид =  $1:2...2,5$ ) в присутствии сильных кислот в качестве катализаторов; получаемые при этом олигомеры не отверждаются при



нагревании, но при добавлении к ним небольшого количества оснований быстро переходят в неплавкое и растворимое состояние;

- новолаки можно получить и поликонденсацией в щелочной среде при температуре выше 135°C и при значительном избытке фенола. Образовавшиеся вначале фенолоспирты взаимодействуют с избытком фенола с образованием метиленовых связей.

Новолаки – растворимые и плавкие продукты линейного строения. Образование новолаков можно представить схемой:



где  $n = 4 \dots 8$ .

Молекулярная масса новолака находится в пределах 1200...1400, что соответствует 12...13 фенольным ядрам в молекуле. При выборе катализатора поликонденсации важно учитывать коррозионную стойкость материала реактора, возможность удаления остатков катализатора из конечного продукта, а также требования, предъявляемые к цветности полимера. К легко удаляемым катализаторам относятся щавелевая и соляная кислоты и их смеси. Щавелевую кислоту удаляют либо промывкой, либо разложением – нагревают в вакууме при 180°C с одновременной отгонкой избыточного фенола. При этом получают практически бесцветные новолаки. При использовании серной кислоты получают новолаки с высокой вязкостью расплава. Для смол, не содержащих остатков катализатора, предпочитают применять трихлоруксусную кислоту. Поликонденсацию при этом проводят при 0...85°C. При дальнейшем нагревании до 100...200°C под давлением трихлоруксусная кислота разлагается на  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CO}_2$ .

При получении новолаков на основе фенолов с длинным алкильным заместителем можно применять в качестве катализатора *p*-толуолсульфокислоту.

Новолаки на основе резорцина можно получать и без катализатора, а отверждать параформальдегидом без нагревания. Эти новолаки применяются в качестве водостойких клеев для склеивания на холоде.

Наконец, особый интерес представляют новолаки с высоким содержанием орто-связей. Для таких новолаков характерно быстрое отверждение благодаря остающимся свободными реакционноспособным л-положениям. Замещению в о-положении способствуют следующие факторы:

- присутствие специфических катализаторов, преимущественно ионов двухвалентных металлов (Zn, Mn, Cd, Mg, Ca, Ba), которые могут образовывать комплексы с формальдегидом, а с фенолами – хелатные соединения;
- максимально возможный мольный избыток фенола;
- оптимальное значение  $pH = 4...5$  при  $120...140^{\circ}C$ .

Термореактивные олигомеры (резолы) образуются в следующих случаях:

- при поликонденсации трифункционального фенола с формальдегидом в присутствии основных катализаторов (в щелочной среде термореактивные олигомеры получают даже при очень большом избытке фенола, который в этом случае остается в свободном виде растворенным в продуктах реакции);
- при небольшом избытке формальдегида в присутствии как основных, так и кислотных катализаторов.

В щелочной среде фенол может присоединять до трех молекул формальдегида. При избытке формальдегида образуются метилолфенолы, соединенные метиленовыми и диметиленэфирными группами, содержание которых зависит от мольного соотношения реагентов, природы катализатора, концентрации исходных компонентов, температуры и продолжительности реакции.

В умеренных условиях (температура до  $70^{\circ}C$ ) при избытке формальдегида (1,5...2 моля на 1 моль фенола) в присутствии гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов образуются сравнительно низкомолекулярные, водорастворимые смолы, содержащие преиму-

щественно метилольные группы. В их состав входят одно- и двухъядерные фенолоспирты с высоким содержанием метилольных групп (обладающие поэтому высокой реакционной способностью), свободные фенол и формальдегид.

По мере повышения температуры растворимость низкомолекулярных резолов в воде уменьшается, повышается вязкость. Вязкость повышается даже при их длительном хранении.

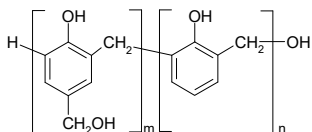
Низкомолекулярные резолы применяют в качестве пропиточных смол, связующих для древесины, тканей, бумаги, стекло- и шлаковаты.

Для высокомолекулярных резолов характерно высокое содержание метиленовых групп, а их структура аналогична структуре новолаков, с той лишь разницей, что у резолов относительно высокое содержание метилольных и присутствие диметиленэфирных групп.

Образование высокомолекулярных смол происходит уже при небольшом избытке формальдегида (1...1,5 моля на 1 моль фенола), незначительных количествах гидроксидов щелочных металлов и повышенных температурах (выше 70°C).

Высокомолекулярные смолы нерастворимы в воде, но растворяются в спиртах и кетонах. Они применяются в качестве литевых смол, защитных пленок, связующих для слоистых пластиков, пресс-порошков и волокнитов.

Резолы содержат в своей структуре линейные и разветвленные элементарные звенья. Строение резольной смолы можно представить формулой



где  $m = 4...10$  и  $n = 2...5$ .

Молекулярная масса резолов (от 400 до 800...1000) ниже, чем новолачных олигомеров. При нагревании резолы постепенно отверждаются, т. е. превращаются в полимеры пространственного строения.

## Отверждение фенолформальдегидных смол

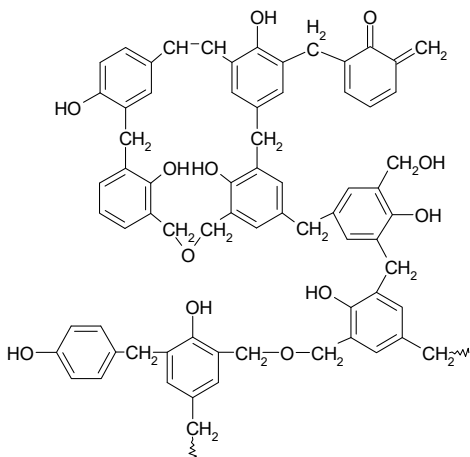
В процессе отверждения резольных олигомеров различают три стадии.

Стадия А, называемая резольной. Олигомер в стадии резола по своим свойствам аналогичен новолачному. Резол, так же как и новолак, плавится и растворяется в щелочах, спирте и ацетоне. Но в отличие от новолака, резол представляет собой нестойкий продукт поликонденсации, который при нагревании переходит в неплавкое и нерастворимое состояние.

Стадия В. Полимер, называемый резитолом, лишь частично растворяется в спирте и ацетоне, не плавится, но еще сохраняет способность при нагревании переходить в высокоэластичное, каучукоподобное состояние (способность размягчаться) и набухать в растворителях.

Стадия С, являющаяся конечной стадией отверждения. Полимер, называемый резитом, представляет собой неплавкий и нерастворимый продукт, не размягчающийся при нагревании и не набухающий в растворителях.

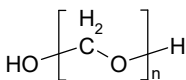
В стадии резита полимер имеет сложное пространственное строение, которое можно охарактеризовать следующим образом:



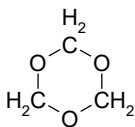
Эта формула характеризует лишь основные группировки, но не отражает их количественного соотношения.

При горячем отверждении резолов (150...180°C) образуются в основном метиленовые и диметиленэфирные мостики. Последние чувствительны к нагреванию и выше 130°C переходят в метиленовые с одновременным выделением  $\text{CH}_2\text{O}$ . При 200°C и выше протекают реакции превращения, сопровождающиеся изменением цвета смолы до темно-коричневого и не влияющие на рост полимерной цепи. При этом наблюдается преимущественно окислительное восстановление хинон-метидов, появляются типичные для подобных процессов группы и соединения: этиленовые ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ), виниленовые ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ ) и т. д. При температурах выше 300°C начинается деструкция.

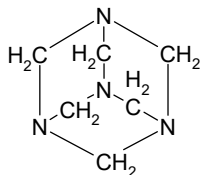
В молекулах новолаков, полученных из трифункционального фенола или смеси фенолов, содержащей хотя бы один трифункциональный фенол, еще остаются активные атомы водорода в орто- и паразамещениях к фенольным гидроксилам. Поэтому при обработке таких новолаков формальдегидом в присутствии щелочного катализатора можно получить резол или непосредственно неплавкий и нерастворимый полимер – резит. Резит получается также при действии на новолак производных формальдегида (параформа, полиоксиметилена, триоксана) или гексаметилентетрамина (уротропина). Уротропин нашел самое широкое применение для отверждения новолачных смол.



полиоксиметилен



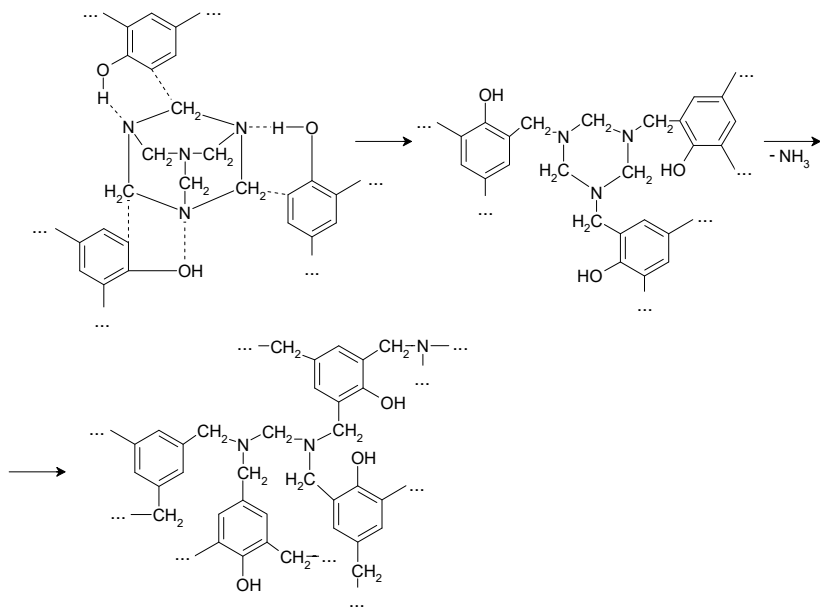
триоксан



уротропин

При отверждении уротропином выделяется небольшое количество аммиака, но не вода, что исключает слабые места в полимерной сетке, в отличие от резолов. Отверждение новолачных смол уротропи-

ном протекает по достаточно сложному механизму и начинается с взаимодействия с уротропином свободного фенола в смоле с образованием бензилиминовых групп. Это можно представить следующей схемой:



При разложении уротропина аммиак образует ди- и триметиламины, которые и участвуют в отверждении. Выделяющийся же свободный аммиак катализирует отверждение.

Новолаки, полученные из бифункциональных фенолов при обработке формальдегидом, не переходят в неплавкое и нерастворимое состояние, медленно отверждаясь лишь при нагревании выше 180°C.

Новолачные олигомеры находят ограниченное применение в технике, так как по теплостойкости, химической стойкости и другим свойствам уступают резолам. Поэтому отверждение новолаков имеет большое практическое значение и реализуется тремя способами:

- смешением жидкого новолачного олигомера с техническим формалином. Этот вариант используется для получения клеев;
- добавлением к ненаполненным твердым новолакам уротропина (реже используют и другие отвердители);
- отверждением новолаков в присутствии наполнителей и отвердителей.

В двух последних способах отверждение осуществляется с высокой скоростью при 160...180°C. Скорость отверждения новолаков уротропином выше скорости отверждения резолов, что снижает интервал вязкотекучего состояния новолачных материалов и затрудняет изготовление толстостенных и крупногабаритных изделий.

С другой стороны, резолы менее стабильны при хранении и уже в процессе хранения постоянно ухудшают свои реологические свойства. Вот почему срок хранения резольных материалов меньше, чем новолачных.

#### 5.4. Получение фенолоальдегидных смол в лабораторных условиях



##### *Получение новолачных фенолоальдегидных смол*

##### **Реактивы**

Фенол	– 0,1 моль
Формалин 30...40%-ный	– по расчету
Соляная кислота ( $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ )	
Щавелевая кислота	
Серная кислота ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ )	
Уксусная кислота	
Ацетат цинка, кадмия, магния	– 1% от фенола
Уротропин	
Едкий натр	
Ацетон	
Спирт этиловый	
Трикрезол	– 0,1 моль

Контакт Петрова (нефтяные сульфокислоты)

Ацетальдегид

– по расчету

Бензальдегид

– по расчету

Масляный альдегид (концентрация не менее 98%)

– по расчету

п-крезол

– 0,1 моль

## Приборы и оборудование

Прибор для поликонденсации (рис. 20).

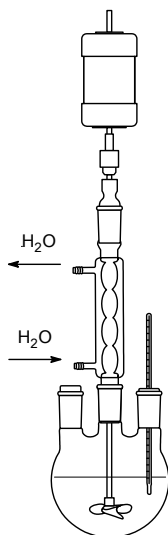


Рисунок 20. Прибор для поликонденсации фенолов с альдегидами

Прибор для отгонки воды (рис. 21).

Прибор для определения температуры размягчения.

Прибор для определения скорости отверждения.

Термометр 0...250°C.

Холодильники прямой и обратный.

Аллонж.

Колба круглодонная емкостью 100 мл.

Колба двугорлая емкостью 250 мл.



Колба трехгорлая емкостью 350 мл.

Механическая мешалка.

Водяная и песчаная бани.

Фарфоровые чашки, ступки, тигли.

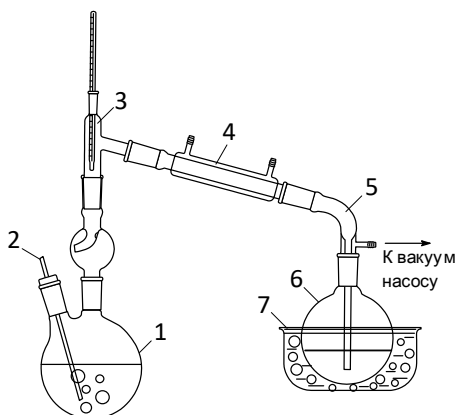


Рисунок 21. Прибор для сушки смолы:

1 – колба с реакционной смесью; 2 – капилляр; 3 – насадка; 4 – холодильник;  
5 – аллонж; 6 – приемник; 7 – баня со льдом.

В табл. 39 приведены рецепты для получения новолачных фенолоальдегидных смол.

Таблица 39. Рецепты для получения новолачных смол

Номер рецепта	Фенольное сырье, моль	Альдегидное сырье, моль	Катализатор, вес. % от массы фенола
1	Фенол; 1,12	Формальдегид; 1,0	HCl; 1,0
2	Фенол; 1,14	Формальдегид; 1,0	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 0,3
3	Фенол; 1,16	Формальдегид; 1,0	HCl; 1,5 и (COOH) <sub>2</sub> ; 1,0
4	Фенол; 1,18	Формальдегид; 1,0	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 0,3
5	Фенол; 1,20	Формальдегид; 1,0	HCl; 1,0
6	Фенол; 1,42	Формальдегид; 1,0	HCl; 1,0 и (COOH) <sub>2</sub> ; 1,0
7	Фенол; 4,0	Формальдегид; 1,0	Ацетат магния или кадмия; 1,0
8	п-Крезол; 1,0	Формальдегид; 1,2	HCl; 1,0
9	Трикрезол; 2,27	Формальдегид; 1,0	Контакт Петрова; 3,5
10	Фенол; 1,0	Ацетальдегид; 2,0	HCl; 2,0

Номер рецепта	Фенольное сырье, моль	Альдегидное сырье, моль	Катализатор, вес. % от массы фенола
11	Фенол; 1,0	Бензальдегид; 1,0	HCl; 4,5
12	Фенол; 1,0	Масляный альдегид; 0,87	HCl; 1,6

*Примечание.* Количество загружаемого катализатора незначительно, поэтому целесообразно его вводить в виде разбавленного раствора (~1 н).

### Методика проведения синтеза

Синтез смолы проводят в приборе, представленном на рис. 20. Согласно рецептам 1...6 (табл. 39), в трехгорлую колбу, снабженную термометром, мешалкой и обратным холодильником, загружают фенол, формалин и при перемешивании растворяют фенол. После растворения фенола в колбу, не останавливая мешалку, вносят катализатор. После этого реакционную смесь постепенно нагревают до 60...70°C. Введение катализатора в нагретую смесь фенола с формалином, а также быстрое нагревание смеси после введения катализатора запрещается, так как это приводит к вспениванию и выбросу реакционной массы из колбы.

Реакция экзотермична, и как только смесь вскипит, нагревание прекращают. По окончании кипения реакционной смеси, реакционную массу снова нагревают до тех пор, пока смесь не разделится на два слоя: верхний – водный (надсмольная вода) и нижний – густой светло-желтый, представляющий собой продукт поликонденсации.

Содержимое колбы выливают в фарфоровую чашку, охлаждают, верхний слой (водный) сливают, а нижний постепенно нагревают на песчаной бане до 160°C. После сушки при 160°C смолу охлаждают и взвешивают. Из полученной смолы в 2 тигля отбирают пробы каждая по 1 г, предварительно истерев смолу в фарфоровой ступке до порошкообразного состояния. К одной пробе добавляют 10% от смолы уротропин и тщательно перемешивают его со смолой. Затем оба тигля со смолой выдерживают при температуре 160...180°C в песчаной бане в течение 1 ч. Обе пробы смолы подвергают анализу, определяя в них температуры размягчения, а также растворимость в 10%-ном водном растворе едкого натра, ацетоне и этаноле.

При получении смолы по рецепту 7 после растворения фенола в формалине вводят растворенный в небольшом количестве воды катализатор и добавляют по каплям уксусную кислоту до pH реакционной смеси 5,5. Реакционную массу постепенно нагревают и выдерживают на

кипящей водяной бане в течение 1 ч (подставлять баню с горячей водой запрещается). Затем обратный холодильник заменяют прямым, а водяную баню – масляной и при атмосферном давлении отгоняют воду при повышении температуры бани до 130°C в течение 40...45 мин. После этого установку соединяют с вакуум-насосом, постепенно повышают температуру бани до 140...150°C и под вакуумом (остаточное давление 100...120 мм рт. ст.) отгоняют оставшуюся воду и часть фенола. Охлажденную до 100...120°C смолу выливают в фарфоровую чашку, охлаждают до комнатной температуры и взвешивают. Далее изучают свойства смолы по заданию преподавателя.

Синтез новолачной смолы по рецепту 8 проводят подобно рецептам 1...6, так же постепенно вводят соляную кислоту в виде 1 или 0,5 н. раствора и постепенно нагревают реакционную массу, доводят ее до кипения и выдерживают при кипении до расслоения на смолу и надсмольную воду. По окончании поликонденсации реакционную смесь охлаждают, надсмольную воду сливают. Полученную смолу сушат в приборе для сушки (рис. 21) при 60...70°C и остаточном давлении 400...500 мм рт. ст. в начале сушки и при 40...50 мм рт. ст. в конце. Высушенную горячую смолу выливают в фарфоровую чашку, охлаждают и взвешивают. Изучают свойства смолы в соответствии с заданием.

При получении смолы по рецепту 9 после растворения трикрезола в формалине при перемешивании по каплям вводят контакт Петрова и колбу постепенно нагревают на водяной бане до 95...98°C, продолжая поликонденсацию в установившемся режиме до расслоения реакционной массы. Удалив надсмольную воду, смолу сушат так же, как описано для рецепта 8.

При получении смолы по рецепту 10 необходимо учитывать летучесть ацетальдегида ( $T_{\text{кип}}$  ацетальдегида 20,2°C) и его более низкую реакционную способность (в сравнении с формальдегидом). Поэтому после загрузки в реакционную колбу (рис. 20) измельченного фенола и расчетного количества соляной кислоты (в виде 1 или 0,5 н. раствора), содержимое колбы охлаждают в бане со льдом и только после этого в колбу порциями вводят ацетальдегид. После тщательного перемешивания

вания реакционную массу в течение 1 ч нагревают на водяной бане до кипения и выдерживают при этой температуре до расслоения смеси (3...4 ч). После отстаивания верхний водный слой, содержащий непро-реагировавшие фенол и ацетальдегид, сливают. Смолу промывают горячей водой до нейтральной реакции, а затем сушат при 65...70°C и остаточном давлении 300...400 мм рт. ст. в начале и 40...50 мм рт. ст. в конце сушки до прекращения выделения воды. Смолу выливают в фарфоровую чашку, охлаждают, взвешивают и анализируют.

При получении смол по рецептам 11 и 12 учитывается меньшая активность альдегидов. После загрузки фенола, альдегида и катализатора смесь постепенно нагревают до 80...90°C на водяной бане и выдерживают при установившемся режиме в течение 5 ч. Промывают, выделяют и сушат смолы так же, как в рецепте 10.

### **Задание**

1. Определить чистоту исходных реагентов.
  2. Рассчитать загрузку реагентов и получить новолачную смолу по одному из заданных рецептов.
  3. Определить выход смолы (в г и % от фенола).
  4. Провести отверждение полученной смолы в заданном режиме.
  5. Определить растворимость полученной смолы до и после отверждения в 10%-ном водном растворе NaOH, в ацетоне и этаноле.
  6. Определить поведение при нагревании неотвержденной смолы и смолы после отверждения.
  7. Написать реакции образования первичных продуктов конденсации и последующие реакции, приводящие к образованию новолачной смолы и ее отверждению.
  8. Объяснить причину изменения в свойствах смолы.
  9. Смолу использовать для получения полимерных материалов.
- Полученные результаты представить в виде табл. 40.



Таблица 40. Форма записи результатов

Загрузка, г				Выход смолы		Характеристика смолы			
						Неотвержденной		Отвержденной	
Фенол	Формальдегид	Формалин (конц., %)	Катализатор	г	% от фенола	$T_{\text{РАЗМ}}, ^\circ\text{C}$	Растворимость	$T_{\text{РАЗМ}}, ^\circ\text{C}$	Растворимость

### *Получение резольных фенолоальдегидных смол*

#### Реактивы

Фенол	– 10 г
Формалин (30...40%-ный)	– по расчету
Раствор аммиака (25%-ный)	– по заданию
Трикрезол технический	– 10...12 г
Этиловый спирт	
Дибutilфталат	– 20% от смолы
Едкий натр	– по выбранному рецепту
Гидроокись бария	– по выбранному рецепту
Ацетон	

#### Приборы и оборудование

Трехгорлая колба емкостью 300 мл.  
 Обратный холодильник.  
 Термометр.  
 Механическая мешалка.  
 Водяная и песчаная баня.  
 Фарфоровые тигли или чашки.  
 Эксикатор с прокаленным хлористым кальцием.

#### Методика синтеза

В реакционную колбу загружают фенол, формалин и на холоде при перемешивании растворяют фенол, а затем добавляют катализатор. Реакционную смесь постепенно нагревают на водяной бане до 90...95°C и выдерживают при этой температуре до конца поликонденсации. По окончании поликонденсации происходит расслоение смеси. После охлаждения до комнат-

ной температуры верхний слой сливают, а смолу осторожно сушат. Если после окончания поликонденсации смесь не расслаивается, смолу подвергают сушке после охлаждения до 60°C. Синтез смолы проводят в приборе, представленном на рис. 30. Сушку же смолы после ее расслоения проводят в приборе, представленном на рис. 21, при температуре 60...70°C и остаточном давлении 300...400 мм рт. ст. в начале сушки и 40...50 мм рт. ст. к концу сушки. При сушке резольной смолы, а также при ее синтезе нужно избегать перегрева, так как она может перейти при этом в неплавкое и нерастворимое состояние. Сушку ведут до получения прозрачной смолы и прекращения выделения воды.

Горячую высушенную смолу выливают в фарфоровую чашку, охлаждают, взвешивают и подвергают анализу.

Таблица 41. Рецептуры для получения резольных смол

Номер рецепта	Фенол, моль	Формальдегид, моль	Катализатор, % от фенола			Продолжительность нагрева с обратным холодильником, мин
			Аммиак	Едкий натр	Гидроокись бария	
1	1	1,16	1,5	–	–	30...45
2	1	1,25	1,5	–	–	30...45
3	1	1,20	–	1,0	–	100
4	1	1,25	–	–	1,5	40...60
5	1	1,20	–	–	2,0	60
6	1	1,10	6,6 мл	–	–	60

*Примечание.*

а) Для расчета загрузки компонентов нужно знать концентрацию водного раствора аммиака и технического формалина;

б) при синтезе смолы по рецептам 5 и 6 вместо фенола взять технический трикрезол 10...12 г. После доведения реакционной смеси до температуры 90...93°C по приведенной выше методике нагревание прекращают и конденсацию ведут за счет тепла экзотермической реакции при температуре не выше 90...93°C (в случае необходимости – охладить). После прекращения кипения реакционную массу выдерживают при 75...80°C до расслоения. Верхний слой надсмольной воды после охлаждения и отстаивания сливают, а смолу промывают водой до нейтральной реакции и сушат.

## Задание

1. Рассчитать количество загруженных реагентов и получить смолу в соответствии с одной из рецептур по заданию преподавателя (табл. 41).

2. Написать реакции образования первичных продуктов и последующие реакции, приводящие к образованию резитола и резита.



3. Определить выход смолы (в г и % от фенола).

4. Определить скорость отверждения смолы на плитке при 150°C.

5. Определить возможность размягчения и растворения смолы после синтеза и после отверждения.

6. Объяснить изменение свойств смолы.

Результаты представить в виде таблицы, аналогично форме записи результатов табл. 40.

## *Получение резорцинформальдегидных смол*

Особенность резорциноформальдегидных олигомеров заключается в быстроте отверждения, растворимости их в воде и возможности вводить значительные количества различных пластификаторов. Резорцин не токсичен, что выгодно отличает его от фенола. Наряду с высокой скоростью отверждения олигомеров и полимеров на его основе это качество позволяет использовать его в зубоврачебной технике и пищевой промышленности.

Введение резорцина в совместную конденсацию с фенолами повышает скорость отверждения резолов.

Высокая реакционная способность резорцина позволяет проводить конденсацию его с альдегидами без катализаторов (кислот, щелочей, солей).

Благодаря этому резорцинформальдегидные полимеры обладают лучшими диэлектрическими свойствами и меньшей термопластичностью, чем фенолформальдегидные.

Однако резорцин дороже всех прочих фенолов, а потому его нецелесообразно использовать в качестве сырья для получения смол общего назначения. На основе резорцинформальдегидного полимера получают различные клеи, в частности клей холодного отверждения ФР-12 с пластификатором. Клей стоек к машинному маслу и воде. Предел прочности клеевого шва при скалывании – не менее 130 кг/см<sup>2</sup>.

#### **Реактивы**

Резорцин	– 11 г
Формалин (40%-ный)	– 10 г
Пластификатор (глицерин)	– 1,5...2 г
Параформ	– 11,5% от полимера
Фенол	– 10 г
Водный раствор аммиака (25%-ный)	– 1,5 г
Щавелевая кислота	– 1,5 г
Этанол	
Триэтаноламин	– 1,5 г
Едкий натр	– 1,0 г
Универсальный индикатор	

#### **Оборудование**

Трехгорлая колба емкостью 300 мл.  
Обратный холодильник.  
Термометр на 100°C.  
Механическая мешалка.  
Водяная баня.  
Фарфоровые тигли или чашки.  
Деревянные пластинки 40x20 мм.  
Шпатель.



## Методики проведения эксперимента

*Метод 1.* Резорцин и формалин помещают в трехгорлую колбу, медленно при перемешивании нагревают до 70...75°C на водяной бане и выдерживают при этой температуре до образования густого вязкого сиропа с  $\text{pH} = 7,2...7,4$ . После этого реакционную смесь сразу же смешивают с глицерином и параформом и разливают в фарфоровые тигли (чашки) для полного отверждения на холоде или при нагревании при 40°C. Полученная смола после добавления пластификатора и отвердителя пригодна для приготовления клеящих композиций для склеивания металлов, древесины, кожи.

*Метод 2.* Получение другой марки резорцинформальдегидной смолы возможно по следующей методике. Нагревают 10 вес. ч. резорцина, 3 вес. ч. параформа и 27,6 вес. ч. этанола в течение 1 ч при 40...43°C и 2...4 ч при 70...80°C;  $\text{pH}$  готовой смолы 5,0...6,6. В синтез загружают 70% расчетного количества параформа (2,1 вес. ч.), остальное количество – по окончании синтеза смолы (0,9 вес. ч.).

Для приготовления клея к смоле добавляют 1 вес. ч. параформа, а затем 5%-ный спиртовой раствор едкого натра. Жизнеспособность клея 16 ч,  $\text{pH} = 9...10$ .

*Метод 3.* Согласно следующей ниже методике резорцинформальдегидную смолу получают по рецепту:

Резорцин (100%-ный)	– 100 вес. ч.
Формальдегид (100%-ный)	– 13,6 вес. ч.
Спирт этиловый (100%-ный)	– 19,84 вес. ч.
Этиленгликоль	– 9,23 вес. ч.
Натр едкий (20%-ный)	– 15,0 вес.ч.

В трехгорлую колбу с мешалкой загружают резорцин, этанол и этиленгликоль и перемешивают реакционную массу до полного растворения резорцина, после чего загружают формалин. Температуру реакционной смеси поднимают до 40...60°C и выдерживают в течение 45...70 мин. Затем температуру поднимают до 100°C. Время конденсации при 100°C в зависимости от марки смолы 5...30 мин. По окончании конденсации реакционная масса охлаждается до 35...40°C. При установившейся температуре в реакционную массу загружают 20%-ный едкий натр, после чего конденсация продолжается 50...60 мин. По завершении поликонденсации смола охлаждается до комнатной температуры. Смолу сливают в фарфоровую чашку, взвешивают. Определяют выход смолы в г и в % от загруженного резорцина.

*Метод 4.* Резорцинфенолформальдегидную смолу, отверждаемую при незначительном нагревании и даже на холоде, получают следующим образом. В колбе с обратным холодильником и мешалкой смешивают 10,0 вес. ч. резорцина и 9,85 вес.ч. фенола, сплавляют смесь при 50...60°C, после чего добавляют 0,725 вес. ч.  $\text{NH}_4\text{OH}$  (в виде 25%-ного раствора) и после перемешивания реакционную массу охлаждают до 20°C. Затем постепенно в колбу вводят 14,5 вес. ч. формальдегида (в виде 40%-ного раствора формалина). При этом температура реакционной массы не должна подниматься выше 25°C.

Полученная смола используется для приготовления клеев и замазок.

### ***Получение заливочных фенолформальдегидных композиций и литых изделий на их основе***

Заливочные смолы, применяемые в производстве различных декоративных изделий, а также изделий технического назначения сложной конфигурации и с повышенными эксплуатационными требованиями, получают, используя большой избыток формальдегида. Поликонденсацию проводят при соотношении фенол : формальдегид 1:(2...3), а в качестве катализаторов используют гидроксиды натрия или бария. После завершения реакции из реакционной массы удаляют практически всю воду, а для снижения вязкости и повышения эластичности отливок добавляют разбавитель (например, этиленгликоль, диэтиленгликоль или глицерин). Продукт поликонденсации нейтрализуют с помощью слабых органических кислот, доводя pH до 5...7. Для придания желаемого оттенка в смолу вводят пигменты и наполнители.

Выбор подкисляющего агента влияет на прозрачность материала. Так, при использовании молочной кислоты получают непрозрачные изделия, а с феноксиуксусной – прозрачные (*рецепты 3 и 6 в табл. 42*). В табл. 42 приведены рецепты для получения заливочных смол резольного типа.

Таблица 42. Рецепты для получения заливочных смол резольного типа

Компоненты	Рецепт 1	Рецепт 2	Рецепт 3	Рецепт 4	Рецепт 5	Рецепт 6
Фенол	0,1 моль	0,1 моль	0,1 моль	0,1 моль	0,1 моль	0,1 моль
Формальдегид (в виде формалина)	0,24 моль	0,14 моль	0,30 моль	0,20 моль	0,25 моль	0,15 моль
Катализатор	NaOH, 0,07 моль (20%-ный раствор)	NaOH, 2% от фенола	Ba(OH) <sub>2</sub> , 4% от фенола	NaOH, 3...4% от фенола	Ацетат Zn или Pb, 0,5...1% от фенола	Щелочь или нафталин-сульфокислота до pH 5...6
Молочная кислота (50%-ный раствор)	0,09 моль	—	—	Молочная или фталевая кислота до pH 5...6	—	—
Уксусная кислота (50%-ный раствор)	—	Количество, эквивалентное NaOH	—	—	При использовании ацетата Zn или Pb до 0,5%	—
Феноксиуксусная кислота	—	—	До pH 5...6	—	—	—
Тиосульфат натрия Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,09 моль	—	—	Аммиак до pH 7	—	—
Разбавитель	—	Глицерин, 15% от фенола	Этиленгликоль, 10% от фенола	—	—	Глицерин, 10...15% от фенола в смеси с амиловым или изопропиловым спиртом

## Методика проведения эксперимента

Согласно рецепту 1, в реакционную колбу прибора для синтеза смолы (рис. 20) загружают 0,1 моль фенола, 0,24 моль формальдегида (в виде 37%-ного водного раствора) и 0,007 моль NaOH (в виде 20%-ного водного раствора), при перемешивании добиваются полного растворения фенола. Затем смесь постоянно нагревают на водяной бане до 55...60°C и выдерживают при этой температуре в течение 1 ч.

Нельзя допускать перегрева смеси выше 60°C, так как при этом возможно слишком бурное протекание процесса, а также окисление образующейся смолы, сопровождающееся ее потемнением. В случае необходимости колбу охлаждают водой.

После завершения поликонденсации реакционную массу переносят в прибор для сушки смолы (рис. 21) и отгоняют воду при 40...60°C и остаточном давлении 300...400 мм рт. ст. в начале и 20...40 мм рт. ст. в конце сушки в течение 45 мин (вакуум увеличивают постепенно по мере отгонки воды). Затем в колбу при перемешивании добавляют растворенные в небольшом количестве воды молочную кислоту и тиосульфат натрия. Для получения окрашенной смолы добавляют водный или спиртовой раствор красителя. Далее смолу снова обезвоживают в тех же условиях, что и раньше, в течение 2 ч.

Для получения заливочной фенолформальдегидной смолы по рецепту 2 в реакционной колбе прибора для поликонденсации (рис. 20) при комнатной температуре растворяют при перемешивании 0,1 моль фенола в формалине (0,14 моль формальдегида), а затем постепенно вводят 2% от взятого количества фенола NaOH (в виде 20%-ного водного раствора). Смесь медленно нагревают на водяной бане до кипения и выдерживают при этой температуре 60...90 мин.

После выдержки в реакционную колбу при перемешивании загружают глицерин (15% от взятого количества фенола) и уксусную кислоту. Затем из полученной смеси отгоняют воду при 60...65°C и остаточном давлении 300...400 мм рт. ст. в начале и 40...50 мм рт. ст. в конце сушки до прекращения отгонки воды.

Прозрачную заливочную смолу согласно рецепту 3 получают по методике, описанной для рецепта 2.

Быстро отверждающуюся резольную смолу получают согласно рецепту 4 в три стадии. Первую стадию поликонденсации проводят при соотношении фенол : формальдегид, равном 1:2, в присутствии 3...4%

щелочи от массы фенола, в условиях, описанных для рецепта 2. Вторую стадию ведут в кислой среде после нейтрализации молочной или фталевой кислотой. Заканчивают процесс обработкой кислых олигомеров аммиаком. Готовый продукт после отгонки из реакционной массы воды должен содержать не более 2...3% свободного фенола.

Медленно отверждающиеся резольные олигомеры получают по рецепту 5 поликонденсацией в присутствии ацетата Zn или Pb. Резолы, полученные при небольшом количестве катализатора (0,25...0,5%), отверждаются при нагревании медленно, поэтому для ускорения процесса требуется дополнительное введение кислоты или основания. При концентрации ацетатов Zn или Pb свыше 0,5% дополнительного введения катализаторов для отверждения смолы не требуется.

Прозрачные заливочные фенопласты можно получить одноступенчатой поликонденсацией 1 моль фенола и 1,5 моль формальдегида в присутствии щавелевой или нафталинсульфокислоты в качестве катализатора с добавлением 10...15% глицерина от веса фенола. Часто глицерин берется в смеси с изоамиловым спиртом (рецепт 6).

Полученную по одному из рецептов заливочную композицию после сушки в горячем виде заливают в форму (фарфоровые тигли, пробирки, металлические кюветы) и отверждают, предварительно отобрав часть смолы (2...3 г) для анализа. Перед заливкой в формы в смолу, содержащую 15...20% воды, можно ввести различные органические и минеральные наполнители.

Отверждение обычно проводят при температуре ниже 100°C. Так, при температуре 75...95°C отверждение длится от 70 до 200 ч, что зависит от массы отливки. Температуру отверждения можно понизить до комнатной добавлением органических кислот (например молочной, феноксиуксусной или сульфаминовой). Однако в этом случае требуется постотверждение при температуре 40...50°C.

## Задание

1. Определить чистоту исходных реагентов.
2. Рассчитать загрузку реагентов и получить резольную смолу по одному из рецептов табл. 42.
3. Определить выход смолы (в г и % от массы взятого фенола).
4. Провести отверждение полученной смолы в заданном режиме.
5. Определить растворимость полученной смолы до и после отверждения в 10%-ном водном растворе NaOH, ацетоне и этаноле.
6. Определить поведение при нагревании неотвержденной смолы и смолы после отверждения.
7. Написать реакции образования первичных продуктов конденсации и последующие реакции, приводящие к образованию резольной смолы и ее отверждению.
8. Объяснить причину изменений в свойствах смолы до и после отверждения.
9. Смолу использовать для получения полимерных материалов.



## 5.5. Полимерные материалы на основе фенолоальдегидных смол

**Ф**енолоальдегидные смолы, как и большинство полимеров, выпускаемых в промышленности, не являются конечным потребительским продуктом. Чаще всего они лишь полупродукты при получении различных полимерных композиционных материалов – клеев, пенопластов, пластических масс, лаков и т. д.

Фенолоальдегидные смолы в отвержденном состоянии представляют собой довольно хрупкие продукты и поэтому в ряде случаев применяются в модифицированном виде.

## ***Клеи на основе фенолоальдегидных смол***

Фенолоальдегидные смолы являются основной составляющей частью многочисленных клеевых композиций, обладающих сочетанием ценных свойств и нашедших широкое применение при склеивании металлов, древесины, пластмасс и ряда других материалов.

Для получения клеев применяются главным образом фенолоформальдегидные смолы резольного типа с молекулярной массой 700...1000. Новолачные фенолоформальдегидные смолы используются значительно реже, преимущественно в модифицированном виде. Меньший интерес для получения клеев представляют смолы из крезолов и замещенных фенолов.

Фенолформальдегидные смолы, предназначенные для приготовления клеевых композиций, получают и используют в виде водных или спиртовых растворов.

### **Клеи на основе немодифицированных фенолформальдегидных смол**

Эти клеи изготавливаются на основе немодифицированных смол резольного типа, отверждаемых при нормальных температурах с помощью кислых катализаторов. Для ускорения процесса отверждения клея температура может быть повышена до 50...60°C. В качестве кислых катализаторов (отвердителей) чаще всего используют сульфонафтеновые кислоты (контакт Петрова) и соляную кислоту. В некоторые клеевые композиции вводят растворители (ацетон, этанол).

Примерами таких композиций являются клеи марок ВИАМ Б-3, ВИАМ Ф-9, П-600. Клеи готовят путем смешения компонентов согласно рецепту на месте потребления клея.

В табл. 43 приведены рецепты для приготовления ряда клеевых композиций на основе резольных смол.

Таблица 43. Рецепты клеевых композиций на основе резольных смол

Компоненты	Марка клея			
	ВИАМ Б-3	ВИАМ Ф-9	В31 Ф-9	П-600
Смола	Смола ВИАМ Б по рецепту 5 табл. 41 (вязкость 500...1000 спз; содержание свободного фенола менее 21,1%; содержание воды менее 20%) 100 вес. ч.	Смола по рецепту 4 табл. 41 (вязкость 500...1000 спз; содержание свободного фенола менее 2,5%; содержание воды менее 32...38%) 100 вес. ч.	Смола по рецепту 4 табл. 41 (вязкость 500...1000 спз; содержание свободного фенола менее 2,5%; содержание воды менее 32...38%) 100 вес. ч.	Смола по рецепту 3 табл. 41 (в виде 33%-ного раствора в ацетоне) 100 вес. ч.
Растворитель	Спирт или ацетон, 8...12 вес. ч.	Спирт 10 вес. ч.	Спирт 10 вес. ч.	Ацетон
Катализатор отверждения	Контакт Петрова, 10...12 вес. ч.	Контакт Петрова, 10...12 вес. ч.	Контакт Петрова, 10...12 вес. ч.	Бензол- или <i>п</i> -толуолсульфокислота, 20 вес. ч. в виде 50%-ного водного раствора
Резорцин			10 вес. ч.	



## Определение жизнеспособности клея

В фарфоровом стакане или чашке взвешивают 5 г смолы, добавляют 0,05 г тонкоизмельченного параформа и тщательно перемешивают смесь шпателем. Приготовленную клеевую композицию, периодически перемешивая, выдерживают при  $20 \pm 1^\circ\text{C}$  до начала желатинизации.

Время от момента добавления параформа до начала желатинизации клеевой композиции характеризует ее жизнеспособность.

Кроме параформа, отвердителями могут служить кислоты (щавелевая, лимонная, *p*-толуолсульфокислота) или основания (триэтанол-амин, 20%-ный раствор едкого натра).

## Приготовление клеевых композиций

В эмалированной, стеклянной или фарфоровой емкости (стакан или чашка) смешивают охлажденную смолу ВИАМ Б-3, ацетон (или спирт) и катализатор отверждения – контакт Петрова (керосиновый контакт). Смесь перемешивают в течение 10...15 мин до получения однородной клеевой массы. Недостатком клея ВИАМ Б-3 является высокая токсичность, обусловленная большим содержанием свободного фенола в смоле (~21%). Этот недостаток исключен при получении клея ВИАМ Ф-9, так как смола для его приготовления содержит не более 2,5% свободного фенола. Клей ВИАМ Ф-9 готовят подобно клею ВИАМ Б-3. Оба эти клея пригодны для склеивания древесины, фанеры, древесно-стружечных плит, пенопластов и других пористых материалов. Клеи водостойки, но имеют общий недостаток – они гидролизуют целлюлозу. Для устранения этого недостатка получают фенолформальдегидный клей холодного отверждения В31 Ф-9, который содержит в своем составе те же компоненты, что и клей ВИАМ Ф-9, а кроме того – резорцин. Клей В31 Ф-9 также готовится смешением компонентов перед употреблением.

Клеевые смолы горячего отверждения, полученные по *рецептам* 1–3 и 6 табл. 43 также пригодны для приготовления клеевых композиций различного назначения. Приготовление клеев требуемой вязкости осуществляется путем разбавления водой или спиртом готовых смол, содержащих 40...70% сухих веществ.

Температура склеивания древесных материалов фенолформальдегидными клеями горячего отверждения составляет 140...150 °С.

### **Задание**

1. Получить смолу по одной из методик по заданию преподавателя.
2. Приготовить клеевую композицию на основе полученной смолы.
3. Определить жизнеспособность клея.
4. Осуществить склеивание образцов.
5. Написать химические реакции, протекающие на стадии образования смолы и отверждения клея.



### **Резорцинформальдегидные клеи**

Резорцинформальдегидные смолы благодаря ряду ценных свойств находят широкое применение в промышленности. Такие смолы ценны как клеи для древесины, поскольку они позволяют обойтись без горячего прессования, химически нейтральны по отношению к древесине, обладают высокими физико-механическими свойствами и устойчивы к воздействию агрессивных сред и атмосферных условий. Важное практическое значение эти клеи приобрели благодаря их возможности отверждаться при комнатных температурах и значениях pH, соответствующих нейтральным условиям.

Резорцинформальдегидные клеи состоят из двух отдельно расфасованных компонентов – смолы и отвердителя, поставляемых потребителю комплектно.

Смолы получают по описанным в разделе 5.4 методикам. Отвердитель представляет собой механическую смесь параформальдегида и древесной муки определенного фракционного состава. Древесная мука вводится для улучшения зазорозаполняемых свойств клеевой композиции. Кроме древесной муки, в качестве наполнителей в состав клеевой композиции можно вводить от 10 до 30% сульфитной целлюлозы или пищевой муки.

Готовят клеевую композицию смешением компонентов непосредственно перед применением. Для повышения жизнестойкости клеев смолы, как правило, получают при недостатке формальдегида (60...70% от расчетного количества, восполняя недостаток непосредственно перед приготовлением клея).

Различные марки клеев отличаются друг от друга составом смоляной части. Отвердитель для всех марок клеев один и тот же (86,5 вес ч. параформальдегида и 13,5 вес. ч. древесной муки).

Наиболее распространенными марками клеев являются ФР-12 и ФРФ-50.

Для приготовления клея ФР-12 на 100 в. ч. резорциноформальдегидной смолы (полученной по *методике 3*) берут 13,5 вес. ч. отвердителя. Смола (в виде 60...65%-ного раствора в спирте) может быть модифицирована поливинилацетатами, глицерином, этиленгликолем. Смолу тщательно смешивают с отвердителем до получения однородной прозрачной массы красновато-коричневого цвета. Сухой остаток смолы должен быть не менее 60%, условная вязкость – 5...30 с, pH – 7,5...8,5. Жизнеспособность полученного клея составляет 2...3 ч.

Приготовление клея ФРФ-50 также осуществляется смешением смолы с отвердителем. Однако используют смолу, полученную по *методике 4* (см. раздел 5.4). Смола имеет условную вязкость 8...30 с, содержание свободного фенола не более 5,3%. Жизнеспособность клея составляет 3...5 ч. Жизнеспособность клея снижается с увеличением pH от 7,5 до 8,5, так как при этом растет скорость растворения параформальдегида и, как следствие, скорость образования макромолекул.

Снижение содержания параформальдегида в составе отвердителя с 83,5 до 50% не оказывает существенного влияния на прочность клеевого соединения.

Жизнеспособность клеевой композиции согласно ТУ 6-05-1880-79 определяется как время достижения условной вязкости 120 с, определяемой на вискозиметре ВЗ-1. Максимальная прочность клеевой композиции достигается при соотношении смолы к отвердителю 1:0,11 по массе.

**Таблица 44. Рецепты клеевых композиций на основе  
резорцинформальдегидной смолы**

<b>Компоненты, г</b>	<b>Рецепт 1</b>	<b>Рецепт 2</b>	<b>Рецепт 3</b>	<b>Рецепт 4</b>	<b>Рецепт 5</b>
Резорцинформальдегидная смола (60%-ный раствор в этаноле)	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Параформ	0,40	0,35	0,35	0,40	0,40
Древесная мука	0,07	0,07	—	—	0,07
Пищевая мука	—	—	0,07	—	—
Техническая целлюлоза	—	—	—	0,07	—
Щавелевая кислота	—	0,08	—	—	—
Едкий натр (5%-ный раствор в этаноле)	—	—	0,08	—	—
Гицерин	—	—	—	—	0,1

В табл. 44 приведены рецепты клеевых композиций на основе резорцинформальдегидной смолы, полученной по методике 3 раздела 5.4.

### **Склеивание образцов**

Перед склеиванием необходима подготовка склеиваемых поверхностей. *Стекланные* образцы травят концентрированной азотной кислотой в течение 20...30 мин, после чего промывают проточной водой, сушат и обезжиривают. *Стальные* образцы, предварительно зачищенные наждачной бумагой, подвергают фосфатированию путем выдержки в 15%-ном растворе ортофосфорной кислоты в течение 30 мин при 23...25°C, промывают проточной водой, сушат и обезжиривают. *Деревянные* образцы зачищают наждачной бумагой, обезжиривают спиртом, ацетоном или бензином и сушат.

На склеиваемую поверхность подготовленных образцов размером 40×10 мм наносят клей (кисточкой или шпателем) сплошным равномерным слоем. Режим склеивания для каждой марки клея различен. Например, для клея ФР-12 после выдерживания на воздухе 10...15 мин склеиваемые поверхности соединяют внахлест (как показано на рис. 22), зажимают струбциной и выдерживают под давлением 0,25...0,5 МПа в течение 24 ч при комнатной температуре.

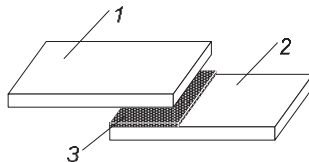


Рисунок 22. Схема склеивания:

1, 2 – склеиваемые образцы; 3 – клеевой слой.

Детали, склеиваемые клеем П-600, покрывают слоем клеем 0,5 мм, подсушивают клеевой слой при 20...25°C в течение 40...45 мин, после чего склеиваемые поверхности деталей соединяют, сжимают их с усилием 0,3...0,6 МПа и выдерживают несколько часов до полного отверждения.

Термическая обработка ускоряет процесс отверждения и повышает прочность клеевого соединения. Рекомендуется проведение процесса отверждения при ступенчатом температурном режиме, например:

Температура, °С	40...45	70...80	100...130	150...160
Продолжительность, ч	1	2	1	0,5

Для отверждения клея ФРФ-50 используют подогрев лишь до 70...80°C.

Прочность склеивания определяют, закрепляя конец одного образца к неподвижной стойке, а другой – к динамометру.

### **Замазки арзалит**

Клеи, содержащие большое количество наполнителей, называют *замазками*, или *цементами*. Большое распространение в химической промышленности получили замазки арзалит. Для приготовления кислотостойкой замазки в смолу вводится 10% бензилового спирта. Щелочестойкая замазка состоит из 75% щелочестойкой смолы, 5% бензилового спирта и 20% дихлорэтана. Последний компонент повышает щелочестойкость смолы. Теплостойкость замазке придает наполнитель – графит, а устойчивость к действию фтористых соединений – серноокислый барий.

В табл. 45 приведен состав наполнителей для замазок арзалит.

Таблица 45. Состав наполнителей для замазок арзалит

Компоненты, вес. %	Состав 1	Состав 2	Состав 3	Состав 4	Состав 5
Кварцевая мука	70	20	–	30	–
Кремнезем	20	–	–	10	–
Сернокислый барий	–	70	90	–	–
Графит	–	–	–	50	90
<i>п</i> -Толуолсульфохлорид	10	10	10	10	10

*п*-Толуолсульфохлорид в составе замазки является отвердителем смолы. Продолжительность отверждения зависит от температуры:

Температура, °С	25	80	120
Продолжительность, мин	1800...2400	80...90	5...6

По мере отверждения цвет замазки изменяется от серого до темно-вишневого.

Замазка арзалит обладает высокими антикоррозийными свойствами, механической прочностью. Ее теплостойкость достигает 180°C, а непроницаемость для жидкостей сохраняется при давлении до 0,6 МПа. К недостаткам замазки следует отнести ее короткий срок хранения (не более 1...1,5 ч).

### **Клеи на основе модифицированных фенолформальдегидных смол**

Немодифицированные фенолформальдегидные смолы представляют собой полимеры с теплостойкостью до 400°C, не выдерживающие длительного воздействия высоких температур. После нагревания в течение 50 ч при 200°C показатели прочности фенолформальдегидной смолы уменьшаются на 65% при температуре испытания 20°C. Кроме того, фенолформальдегидные смолы общего назначения нестойки к ударным нагрузкам.

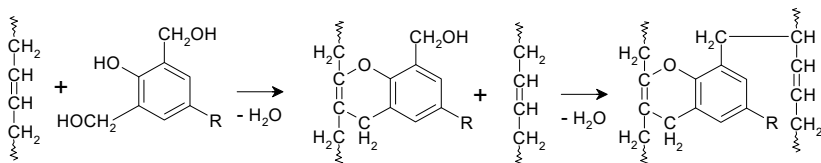
Для модификации фенолформальдегидных смол с целью создания клеев, пригодных для склеивания металлов в силовых конструкци-

ях, используют различные термопласты и эластомеры. Чаще всего это синтетические каучуки, поливинилацетали и полиамиды.

### Фенолокаучуковые клеи

В результате взаимодействия фенолформальдегидных смол с каучуками образуются эластичные теплостойкие продукты, обладающие хорошими адгезионными свойствами и представляющие большой интерес для изготовления на их основе конструкционных клеев.

Считают, что фенолоспирты являются вулканизирующими агентами для каучуков. Предложен, например, такой механизм реакции:



Для изготовления клеев наиболее широко применяются крезольные, фенолофурфуроловые и резорциновые смолы в сочетании с акрилонитрильными каучуками. Лучшие клеящие свойства имеют композиции на основе фенолформальдегидной смолы и акрилонитрильного каучука, содержащего не менее 40% акрилонитрила. Примером такой композиции служит клеевой состав, который содержит (вес. ч.):

Фенолформальдегидная смола	— 90
Бутадиен-нитрильный каучук (СКН-40)	— 100
Оксид цинка	— 5
Сера	— 1,5
Бензотиазолдисульфид	— 1,5
Стеариновая кислота	— 1,5

При небольших скоростях отверждения клеевой композиции происходит взаимодействие смолы с каучуком с образованием клеевых соединений высокой прочности. В табл. 46 приведены рекомендуемые режимы отверждения клеев из акрилонитрильного каучука СКН-40 и фенолформальдегидных смол.

**Таблица 46. Режимы отверждения клеев из каучука СКН-40  
и фенолформальдегидных смол**

<b>Фенолоальдегидная смола</b>	<b>Температура отверждения, °С</b>	<b>Скорость отверждения, с</b>
Резольная смола	150	300
Лак бакелитовый	150	85
Резорцинформальдегидная смола	140	10

*Примечание.* Время вулканизации резиновой смеси на основе СКН-40 при 150°С составляет 70 мин.

Фенолокаучуковые клеи рекомендуются для склеивания резины с металлами, дерева с деревом, стекла и керамики. Ниже приведена композиция для склеивания стекла и металла (вес. ч.):

СКН-40	— 100
ZnO	— 5
Сера	— 1
Меркаптобензотиазол	— 1
Алюминиевый порошок	— 20
Фенолформальдегидная смола	— 150
Уротропин	— 12

#### **Клеи на основе фенолформальдегидных смол, модифицированных поливинилацетатами**

Различные композиции, состоящие из фенолформальдегидных смол в сочетании с ацетатами поливинилового спирта, занимают важное место среди конструкционных клеев, пригодных для склеивания металлов, пластмасс и других неметаллических материалов.

Наиболее широко известны клеи БФ-2 и БФ-4, представляющие собой спиртовые растворы фенолформальдегидной смолы, совмещенной с поливинилбутиралем. Приготовление клеев производится путем смешения 10%-ного спиртового раствора поливинилбутирала с 50%-ным раствором резольной фенолформальдегидной смолы и последующего нагревания смеси при 50...60°С до получения однородного и прозрачного раствора.



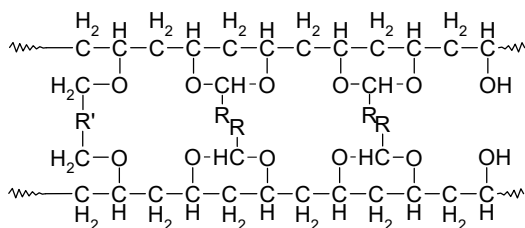
Концентрация сухого вещества в клее БФ-2 составляет 14...17%, в клее БФ-4 – 10...13%. Рецептuru клеев следующая (вес. ч.):

	БФ-2	БФ-4
Резольная фенолформальдегидная смола	1	1
Поливинилбутираль	1	5,7

Для получения клеев применяется поливинилбутираль, содержащий 43...48% бутиральных групп и не более 3% ацетатных групп. Поливинилбутираль должен полностью растворяться в 95%-ном этиловом спирте.

Резольная смола, используемая для изготовления клеев БФ, получается поликонденсацией 5 моль фенола с 6 моль формальдегида в присутствии 1,5% аммиака, являющегося катализатором процесса. Смола должна иметь концентрацию 50...65%, содержание свободного фенола не более 15% и скорость отверждения при 150°C менее 90...100°C.

Наиболее вероятной считают следующую схему продуктов взаимодействия поливинилбутираля с резольной смолой:



где R – C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; R' – остаток фенолформальдегидной смолы.

Клеи БФ-2 и БФ-4 пригодны для склеивания пластмасс и керамики, органического стекла, дерева, фанеры, фибры, кожи, эбонита, бумаги и т. д.

Известен также клей БФ-6, который применяют для склеивания тканей друг с другом, тканей с металлами и пластмасс с металлами. В состав клея БФ-6, кроме резольной смолы и поливинилбутираля, входят смягчители, пластификаторы и некоторое количество канифоли.

Отверждение клеев БФ-2, БФ-4 и БФ-6 осуществляют при 160...175°C и давлении 0,5...1,0 МПа в течение 1 ч.

### **Карбамидо-фенолформальдегидные клеи**

Эти клеи готовят из водных растворов феноло- и мочевиноформальдегидных смол. В состав клеящей композиции вводят катализатор отверждения (двухосновные кислоты или их кислые соли) и для уменьшения усадки добавляют наполнитель. Примерный состав клея может быть представлен следующей рецептурой (вес. ч.):

Мочевиноформальдегидная смола	– 56
Фенолформальдегидная смола	– 35
Этиловый эфир щавелевой кислоты	– 5
Древесная мука	– 5

В клее обычно содержится от 30 до 50% воды.

### **Фенольно-эпоксидные клеи**

Введение в фенолформальдегидный клей эпоксидной смолы придает клею повышенную адгезию к металлам и другим поверхностям и приводит к получению изделий, обладающих высокой прочностью клеевого шва даже при повышенных температурах. При нагревании клеевой композиции фенолформальдегидная смола взаимодействует с эпоксидной и при этом образуются простые эфирные связи. Отвержденные композиции отличаются высокой степенью сшивки и теплоустойкостью.

Клеящую композицию можно изготовить сплавлением эпоксидной смолы марки ЭД-6 с резольной смолой К-21 в соотношении 60:40 при 95...110°C. Максимальная прочность клея достигается отверждением при 150...160°C в течение 8 ч.

В состав клеевых композиций вводят различные добавки. Например стабилизаторы термического старения – оксихинолин, триацетилацетонат алюминия, салициловая кислота или этилендиамин. Примерная клеевая композиция содержит (вес. ч.):

Эпоксидная смола (молекулярная масса $\approx 1000$ )	– 100
Фенолформальдегидная смола	– 49
Алюминиевая пудра	– 149
Стабилизатор (дициандиамид)	– 9

Клей пригоден для склеивания изделий из сплавов алюминия, отверждается при 150...200°C.

Состав другой клеевой композиции (вес. ч.):

Резольная фенолформальдегидная смола (60%-ный сухой остаток)	– 100
Эпоксидная смола (в виде раствора в метилэтилкетоне)	– 20
Уротропин	– 4

Клей отверждается при 160°C в течение 30 мин.

### ***Пластические массы на основе фенолформальдегидных смол***

Пластические массы – это неметаллические органические материалы, которые частично или полностью состоят из природных, синтетических или модифицированных полимеров и обладают свойством пластичности, т. е. способностью под влиянием внешних факторов (температуры и давления) принимать заданную форму и сохранять эту форму после устранения внешнего воздействия.

Ассортимент пластических масс на основе фенолформальдегидных смол очень широк. В качестве связующего при получения пластических масс можно применять новолачные и резольные смолы, фенолформальдегидные смолы общего и специального назначения, а также различные модифицированные фенолформальдегидные смолы. Связующие могут быть твердыми и жидкими (водно-эмульсионные смолы, растворы смол в органических растворителях, водные растворы фенолоспиртов). Выбирая тип связующего, можно повлиять на многие свойства полимерного материала. Однако, чтобы полимерный материал удовлетворял по своим свойствам требованиям потребителя, необходимо вводить в состав материала целый ряд других компонентов.

Основными компонентами в составе пластмасс, кроме связующего, являются наполнители, отвердители, ускорители отверждения, смазывающие вещества, красители, специальные добавки. Наполнители могут быть органическими и минеральными, порошкообразными, волокнистыми, листовыми, крошкообразными и могут существенно повлиять как на эксплуатационные, так и на технологические свойства пластмасс. В зависимости от вида наполнителя на основе фенолформальдегидных смол получают различные типы пластических масс:

- с порошкообразными наполнителями;
- с волокнистыми наполнителями;
- с крошкообразными наполнителями;
- с листовыми наполнителями.

Основным методом переработки пластмасс на основе фенолформальдегидных смол является прессование, поэтому пластмассы с порошкообразными наполнителями получили название *«пресс-порошки»*.

#### **Получение пластических масс с порошкообразными наполнителями**

Сырье, рецептура и технология изготовления новолачных и резольных пресс-порошков во многом сходны. В табл. 47 приведены рецептуры некоторых пресс-порошков на основе различных фенолформальдегидных связующих общего назначения.

В качестве наполнителя чаще других используют древесную муку. Минеральные наполнители (кварцевая или слюдяная мука, каолин, порошкообразный асбест и др.) применяют для получения изделий с улучшенными тепло- и водостойкостью, диэлектрическими свойствами. Оксиды кальция или магния ускоряют процесс отверждения, повышают теплостойкость и водостойкость, а мумия, нигрозин и газовая сажа вводятся для окрашивания изделий.

Таблица 47. Рецептуры пресс-порошков на основе различных фенолформальдегидных смол

Компоненты (вес. ч.)	Новолачные смолы		Ортоноволачные смолы		Резольные смолы			Сплавы НР		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Смола	42,8	28,7	41,7	35,0	47,4	34,0	51,6	38,0	38,0	43,0
Древесная мука	43,6	16,3	49,0	—	45,7	—	40,8	—	32,05	39,5
Асбест	—	44,2	—	55,0	—	59,5	—	—	—	—
Каолин	—	—	—	—	—	—	—	52,8	20,0	1,3
Уротропин	6,5	3,4	5,0	5,0	2,0	2,5	1,0	6,3	6,3	6,5
Мумия	4,4	—	—	—	—	—	4,4	—	0,35	0,4
Нигрозин	1,1	2,0	—	—	1,2	2,5	—	—	—	4,0
СаО или MgO	0,9	3,0	1,0	0,8	2,5	1,5	0,8	1,4	0,8	0,9
Смазывающие вещества	0,7	2,4	1,55	1,6	1,2	—	1,4	0,7	0,7	1,0
Газовая сажа	—	—	1,75	1,6	—	—	—	0,8	0,8	1,0
Оксид цинка	—	—	—	—	—	—	—	—	0,6	0,7
Сера	—	—	—	—	—	—	—	—	0,7	0,7

Примечание. Сплав Р – сплав новолачной смолы с каучуком СКН.

С целью повышения текучести пресс-материала и предотвращения прилипания его к пресс-формам в процессе изготовления изделий в состав композиции добавляют смазывающие вещества: олеиновую кислоту, стеарин, стеарат кальция или цинка. Уротропин является основным отвердителем смолы.

В лабораторных условиях можно изготовить пресс-порошки на основе различных смол. Однако удобнее приготовить ряд пресс-порошков на основе смолы, полученной по одному из рецептов в предыдущей работе. В табл. 48 приведены рецепты ряда пресс-порошков на основе фенолформальдегидной смолы, полученной по рецепту 3 (табл. 39).

Таблица 48. Рецептура пресс-порошков на основе новолачной фенолформальдегидной смолы

Компоненты (вес. ч.)	Рецепт 1	Рецепт 2	Рецепт 3	Рецепт 4	Рецепт 5	Рецепт 6
Смола (20%-ный раствор в этаноле)	15	15	15	15	15	15
Древесная мука	3,1	—	—	—	—	—
Пищевая мука	—	3,1	—	—	—	—
Техническая целлюлоза	—	—	3,1	—	—	—
Тальк	—	—	—	4,7	—	—
Слюда мука	—	—	—	—	4,7	—
Кварцевая мука	—	—	—	—	—	4,7
Уротропин	0,44	0,44	0,44	0,4	0,4	0,4
Олеиновая кислота	0,048	—	—	0,036	—	—
ОП-10	—	0,048	0,048	—	0,136	0,136
Нигрозин	—	0,08	—	—	0,08	—
Краситель синий	—	—	0,30	—	—	0,30
Мумия	0,10	—	—	0,10	—	—
СаО или MgO	0,5	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5

## Получение пресс-композиций

Рецепты пресс-композиций, приведенные в табл. 47 и 48, можно широко варьировать путем использования различных смол в качестве связующих. Так, резольные смолы, полученные по одному из рецептов табл. 42 и представляющие собой водные эмульсии с разной концентрацией смолы, следует разбавить спиртом до необходимой концентрации ( $\approx 20\ldots 40\%$ ). Твердые смолы растворяют в этаноле, а сплавы НР – в ацетоне. Подготовленные таким образом связующие тщательно смешивают с жидкими компонентами композиции, например с олеиновой кислотой. Количество всех компонентов композиции рассчитывается исходя из количества взятого связующего по соответствующему рецепту (табл. 47 и 48).

Все твердые компоненты композиции предварительно измельчают в фарфоровой ступке и затем приступают к смешению компонентов. В фарфоровую чашку выливают жидкие компоненты и добавляют к ним измельченную твердую составляющую порциями, подавая следующую порцию только после того, как будет тщательно перемешана и пропитана связующим предыдущая порция. После загрузки всех компонентов смесь перемешивают до получения равномерно пропитанной композиции, а затем сушат композицию при температуре  $60\ldots 70^{\circ}\text{C}$  до получения легко растирающейся в порошок массы.

### Оценка качества полученного пресс-порошка

Главным критерием качества пресс-композиции является ее пригодность к переработке в изделия. Целесообразнее всего проводить такую оценку непосредственно в процессе прессования.

В качестве пресс-изделия, подвергаемого оценке качества, обычно берут брусок или таблетку. Зная размеры изделия (определяемые исходя из размеров имеющейся пресс-формы для изготовления образца), вычисляют его объем, после чего вычисляют массу загружаемого на прессование пресс-порошка (плотность пресс-порошков с древесной мукой составляет  $1,25\ldots 1,40\text{ г/см}^3$ , а с минеральными наполнителями –  $1,60\ldots 1,95\text{ г/см}^3$ ).

Пресс-форму предварительно нагревают, смазывают oleиновой кислотой формующую поверхность формы, загружают в нее навеску пресс-порошка и прессуют при  $165 \pm 5^\circ\text{C}$ , удельном давлении 20...30 МПа и выдержке 1,0...1,5 мин на 1 мм толщины образца (для резольных связующих выдержка менее 1 мин/мм, а для ортоноволаков – 20...40 с/мм).

Если нет возможности изготовить пресс-изделие (отсутствует оборудование или недостаточно пресс-порошка), то можно оценить способность пресс-порошка к прессованию по его способности размягчаться при нагревании.

### **Получение пресс-материалов на основе модифицированных каучуками фенолформальдегидных смол**

В качестве связующего в пресс-материалах используют не только фенолформальдегидные смолы общего назначения, но и модифицированные смолы. Выбор способа модификации зависит от ее цели. Одним из недостатков фенолформальдегидных смол является их недостаточная прочность к ударным нагрузкам (хрупкость). Добавление к фенолформальдегидной смоле каучука позволяет повысить прочность на удар и стойкость к вибрации. Сплавы новолачной смолы с бутадиеннитрильным каучуком СКН-26, известные как сплавы НР, используют в качестве связующего в составе пресс-материалов ФКП (табл. 47). Содержание каучука в сплавах НР составляет от 5 до 30%. В зависимости от содержания каучука сплавам присваивают индекс 5, 10, 20 и 30. Сплавы НР можно приготовить по рецептам, приведенным в табл. 49.

Таблица 49. Рецепты для приготовления сплавов НР

Компоненты, вес. ч.	Рецепт 1	Рецепт 2	Рецепт 3	Рецепт 4
Новолачная смола	70	80	90	95
Каучук СКН-26	30	20	10	5

#### **Методика приготовления сплава НР**

В фарфоровом стакане растворяют новолачную смолу и при температуре 100...120°C небольшими порциями при перемешивании добавляют измельченный каучук. Смесь перемешивают до получения



||| однородной композиции. Горячий сплав выгружают в фарфоровую чашку или картонную коробку, предварительно выложенную калькой.

### **Задание**

1. Изучить свойства исходной новолачной смолы.
2. Получить сплав НР по заданной рецептуре.
3. Определить температуру плавления сплава и растворимость в органических растворителях.
4. Получить пресс-материал ФКП по заданной рецептуре (табл. 47).
5. Определить теплостойкость по Вика, предел прочности при изгибе и ударную вязкость по Динстату полученного изделия.



### **Получение пресс-материалов на основе новолачной смолы и поливинилхлорида**

Фенолформальдегидные смолы устойчивы в кислых средах, однако в щелочных средах (особенно при нагревании) недостаточно устойчивы. Совмещение новолачной смолы с поливинилхлоридом, обладающим универсальной химической стойкостью, дает возможность получать пресс-материалы с повышенной водо- и химической стойкостью, особенно к кислотам, разбавленным содовым раствором, щелочным мылам, и известных под названием фенолиты и декоррозиты. Получение этих пресс-материалов начинают с приготовления смеси новолачной фенолформальдегидной смолы с поливинилхлоридом и уротропином.

### **Совмещение новолачной смолы с поливинилхлоридом**

Необходимое количество новолачной смолы (50 г), суспензионный поливинилхлорид (1 г) и уротропин (0,1 г) смешивают в шаровой мельнице в течение 60 мин. Определяют время отверждения совмещенного продукта на плитке при 150°C и используют для приготовления пресс-композиции.

### **Приготовление пресс-композиций**

Однородная порошкообразная смесь поступает на вальцы. В полученную смесь вводят наполнители (5 г) – древесную муку, подвергнутую гидрофобизации обработкой фенолоспиртами, кизельгур, тальк, слюду, асбест. Декоррозит в качестве наполнителя содержит виброиз-

мельченый кокс. Кроме наполнителя в состав композиции вводят оксид магния (0,1 г) и стеарат кальция (0,08 г). Вальцевание смеси ведут 3...5 мин при температуре рабочего вала 100...120°C и холостого вала 78...85°C. Провальцованные листы охлаждают, подвергают дроблению и размолу в шаровой мельнице.

### **Прессование образцов для испытаний**

Прессование образцов проводят при 160...170°C, удельном давлении 250...300 кгс/см<sup>2</sup> и выдержке 1 мин/мм толщины образца.

### **Задание**

1. Получить новолачную фенолформальдегидную смолу, определить ее растворимость и температуру плавления.
2. Получить композицию новолачной смеси с поливинилхлоридом и уротропином.
3. Получить пресс-материалы из полученной смеси с разными наполнителями.
4. Оценить свойства полученного пресс-материала посредством изготовления образцов или иным доступным способом.

### **Получение новолачной фенолформальдегидной смолы типа пудвербакелит и абразивный материал на ее основе**

Один из рецептов абразивной композиции содержит (вес. ч.):

Связующее (пудвербакелит)	50...70
Абразивный наполнитель (например, песок)	800...900
Регулятор поверхностного натяжения – фурфурол	8...12
Смазку (силиконовая жидкость № 4 и 5)	2
Наполнитель и опудриватель (кварцевая мука)	20...30
Борную кислоту (катализатор отверждения)	0,5...0,7

В состав любой образцовой композиции входит связующее пудвербакелит. Для его получения необходимо выбрать подходящий рецепт и режим из предложенных в табл. 39. Пудвербакелит представляет собой смесь твердой порошкообразной новолачной смолы с уротропином. Смола для пудвербакелита должна иметь температуру каплепадения по Уббелюде 105...120°C против температуры 95...105°C, харак-

терной для новолачных смол общего назначения. Для достижения заданных параметров необходимо сушку смолы провести более глубоко и завершить ее термообработкой смолы при 120°C. После охлаждения полученной смолы ее тщательно измельчают в фарфоровой ступке, после чего тщательно смешивают с уротропином.

Содержание уротропина в пульвербакелите может составлять от 6 до 10% к массе смолы. Пульвербакелит затем используют для приготовления абразивной композиции по приведенному выше рецепту. На основе полученной абразивной композиции далее необходимо получить абразивный материал типа наждачной шкурки. В качестве подложки можно использовать плотную ткань или плотную бумагу. Для закрепления абразивной композиции на подложке можно использовать фенолформальдегидный или резорцинформальдегидный клей. После нанесения на подложку абразивную композицию вместе с клеем отверждают при 150°C.

### **Волокнистые материалы**

Как правило, наполнитель увеличивает прочность пластмассы (в том числе на удар) по сравнению с прочностью чистой смолы, но среди наполнителей порошкообразные оказывают наименьшее влияние. Волокнистые наполнители позволяют получить пластики с большей прочностью на удар, а поэтому пригодные для изготовления ответственных деталей приборо- и машиностроения, несущих значительные динамические напряжения. В качестве связующих для волокнистых материалов применяют резольные фенолформальдегидные смолы в виде водных или водно-спиртовых эмульсий, водорастворимых фенолоспиртов, лаковые фенолокрезолоформальдегидные смолы.

Получение водно-эмульсионной резольной смолы СФ-021 (Л-6) описано в разделе 5.4, а в табл. 41 приведен рецепт для ее получения из фенола и формальдегида в присутствии едкого натра в качестве катализатора. Фенолоспирты можно получить по рецепту: фенол – 100 вес. ч., формалин – 48 вес. ч., едкий натр – 1,5 вес. ч. При перемешивании реакционную смесь медленно нагревают до 60°C и выдерживают 14...16 ч, а затем охлаждают до 20°C и используют для получения волокнитов.

Волокнистые полимерные композиционные материалы могут содержать волокнистые наполнители органического происхождения (хлопковые очесы, хлопковую целлюлозу, химические волокна – вискозу, нитрон и др.), а также минеральные волокна (асбестовое волокно, стекловолокно). В табл. 50 приведены рецепты волокнитов на смоле К-6.

Таблица 50. Рецепты для волокнитов на смоле К-6

Компоненты, вес. ч.	Волокнит светлый	Волокнит черный
Смола К-6	43,0	43,0
Хлопковая целлюлоза	49,0	47,0
Олеиновая кислота	2,0	2,0
Тальк	5,25	5,0
Оксид магния	0,50	1,0
Оксид кальция	0,25	–
Нигрозин	–	1,5

*Примечание.* Смола и целлюлоза указаны в пересчете на сухой вес.

Можно также приготовить асболоволоконные полимерные композиционные материалы различного назначения по рецептам, приведенным в табл. 51.

Таблица 51. Рецепты для асболоволоконитов разного назначения

Компоненты, вес. ч.	Асболоволоконит для фрикционных изделий	Асболоволоконит для электроизоляционных изделий	Асболоволоконит для теплопроводных изделий (графит)	Асболоволоконит кислотостойкий	Асболоволоконит подделочный
Резольная фенолоальдегидная смола	32,0	33,0	100	100	100
Асболоволокно	61,0	60,0	Асбест кризотилловый, 20...26	Асбест антофилитовый, 95...165	Асбест кризотилловый, 35
Каолин или кизельгур	5,0	–	–	Асбест кризотилловый, 5...10	–

Компоненты, вес. ч.	Асболок- нит для фрик- ционных изделий	Асболок- нит для элек- троизоляци- онных изде- лий	Асболок- нит для теплопро- водных из- делий (гра- фит)	Асболок- нит кисло- тостойкий	Асболок- нит поде- лочный
Тальк моло- тый	—	5,0	—	—	135
Мыло «Мо- нополь»	2,0	—	—	—	—
Олеиновая кислота	—	2,0	—	Стеарин, 0...3	Стеарин, 3
Графит	—	—	80...105	—	—
Песок	—	—	—	—	10

*Примечание.* Смола и асболокно указаны в пересчете на сухой вес.

Можно получить один из типов жидкого резольного связующего и приготовить на основе одного и того же связующего волокниты с разными волокнистыми наполнителями. В табл. 52 представлены рецепты для получения волокнистых композиций с различного типа волокнами в качестве наполнителя. В качестве связующего для этих композиций взята фенофурфурольная смола резольного типа в виде водной эмульсии с содержанием сухого остатка 60%. Смолу, полученную по рецепту 3 (табл. 41), необходимо разделить на 5 равных частей и использовать для приготовления волокнитов.

Таблица 52. Рецепты для получения волокнитов  
с различными наполнителями

Компоненты, вес. ч.	Рецепт 1	Рецепт 2	Рецепт 3	Рецепт 4	Рецепт 5
Смола СФ-021 (К-6)	21	21	21	21	21
Асбестовое волокно	38	—	—	—	—
Хлопковые очесы	—	23	—	—	—
Волокно нитрон	—	—	19,9	—	—
Волокно репейника	—	—	—	23	—

Компоненты, вес. ч.	Рецепт 1	Рецепт 2	Рецепт 3	Рецепт 4	Рецепт 5
Стекловолокно	—	—	—	—	38
Краситель	0,7	0,7	—	0,7	0,7
Олеиновая кислота	1,3	1,0	1,0	1,0	1,3
Тальк	3,2	2,44	2,6	2,44	3,2
Оксид кальция	—	—	0,0125	—	—
Оксид магния	—	0,5	0,025	0,5	—

*Примечание.* Смола и наполнители указаны в расчете на сухой вес.

### Методика выполнения эксперимента

Первая стадия процесса – подготовка компонентов. Синтез связующего проводят по методике, описанной в разделе 5.4, затем изучают свойства полученной смолы (ее растворимость в ацетоне, этаноле, 20%-ном водном растворе едкого натра, а также скорость отверждения смолы при 150°C). Непосредственно перед смешением связующее разбавляют до 40%-ной концентрации и смешивают с олеиновой кислотой.

Наполнители нарезают на волокна одинаковой длины – 6 мм. Остальные твердые компоненты композиции тщательно истирают в ступке.

Подготовленные компоненты дозируют в соответствии с заданным рецептом весовым методом.

Смешение композиции проводят в фарфоровой чашке, куда загружают смесь смолы со смазывающим веществом, а затем порциями загружают волокнистый наполнитель, добиваясь смачивания связующими добавками. Асбест плохо смачивается связующим, поэтому для углубления этого процесса композицию целесообразно провальцевать. Сушат волокниты при температуре не выше 70°C при постоянном перемешивании.

### Задание

1. Получить связующее и изучить его свойства.
2. Получить волокниты по заданным рецептам.
3. Оценить пригодность волокнитов к переработке в изделиях.
4. Сравнить свойства волокнитов, полученных из разных связующих и разных наполнителей.



## **Фенолеиновая кислота формальдегидные лакокрасочные материалы – тальк**

### **Лакокрасочные материалы из немодифицированных фенолформальдегидных смол**

В качестве пленкообразующих веществ в производстве фенолформальдегидных лакокрасочных материалов применяют фенолоальдегидные смолы, представляющие собой продукты поликонденсации формальдегида (или параформа) с фенолом и его производными (крезолом, ксиленолом), алкил- и арилзамещенными фенолами (*п*-третбутилфенолом, *п*-диметилфенилкрезолом и др.) с добавкой модифицирующих веществ или без них. Наиболее широко применяются следующие фенолформальдегидные смолы:

- немодифицированные смолы на основе алкил- и арилзамещенных фенолов, так называемые 100%-ные фенольные смолы марки 101;
- модифицированные растительными маслами (например, смола 241);
- модифицированные канифолью (смола ФЛ-326);
- бутанолизированные – модифицированные бутанолом, хорошо совмещаемые с маслами и растворимые в углеводородных растворителях (например, смола ФПФ-1).

Фенолоальдегидные смолы общего назначения растворимы в спирте, ацетоне, спиртобензольной смеси и некоторых других полярных растворителях.

Растворением твердых резольных фенолоальдегидных смол в этиловом спирте получают бакелитовые лаки. В зависимости от содержания смолы различают три марки лаков: марка А (50...60%), марка Б (60...70%) и марка ЭФ (60...70%) смолы, с содержанием свободного фенола 14% для лаков марок А и Б и не более 12% для марки ЭФ. Отверждение смолы при 150°C должно происходить за 50...115 с. Бакелитовые лаки на основе фенолформальдегидной смолы применяются для пропитки наполнителей или получения покрытий.

Для антикоррозионных покрытий получают бакелитовые лаки на основе резольной крезолоформальдегидной смолы в виде 50...55%-ных растворов в этаноле марок СКС-1 и СБС-1ФФ.

Для антикоррозионных покрытий применяют бакелитовый лак 86, который готовят по рецепту (вес. ч.):

Бакелитовый лак	– 100
Бензол	– 15
Нафталин	– 9
Каолин	– 18

Бакелитовые лаки образуют защитные покрытия для защиты труб высокого давления от воздействия охлаждающей воды, кислых газов и паров.

На основе фенолформальдегидных смол изготавливают спиртовые и масляные новолачные лаки. Для получения спиртовых лаков пригодна смола идитол. Смолу идитол получают по методике, описанной в разделе 5.4, поликонденсацией фенола с формальдегидом в присутствии в качестве катализатора щавелевой кислоты (0,6 вес. ч. на 100 вес. ч. фенола). Количество свободного фенола в смоле снижают, продувая ее острым паром. В лаках и политурах количество ее колеблется от 10 до 40%. Кроме смолы и спирта как растворителя, в состав их обычно входит 5...15% канифоли.

### Задание

1. Получить твердую резольную или новолачную феноло- или крезолоформальдегидную смолу.
2. Изучить свойства полученной смолы (растворимость, скорость отверждения, содержание в смоле свободного фенола).
3. Приготовить лаковую композицию по одному из рецептов.
4. Получить покрытие на различных поверхностях. Лаки наносят на очищенные поверхности из металла, дерева, бетона. Отверждение лакового покрытия выполнить при 150°C.
5. Привести схемы реакций, объясняющие сущность процессов, протекающих на отдельных стадиях.

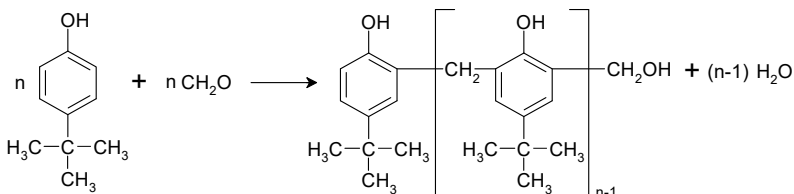




Высококачественные лаки готовят из продуктов поликонденсации формальдегида с *p*-алкил- или *p*-арилзамещенными фенолами, например *p*-трет-бутил- или *p*-трет-алилзамещенными фенола. Эти смолы получили название стопроцентных вследствие того, что они содержат исключительно фенольные смолы.

Одним из видов 100%-ных смол являются продукты конденсации *p*-трет-бутилфенола с формальдегидом – смола для лака 101.

Вероятной схемой образования смолы может служить реакция



*p*-трет-Бутилфенол может быть получен из фенола и изобутилена в присутствии хлористого алюминия или из фенола и трет-изобутилового спирта в присутствии серной кислоты. Методика получения смолы типична для новолачных смол, описанных в разделе 5.5. В табл. 53 приведены составы ряда лаковых фенолоальдегидных смол.

Смола марки 101 окрашена в светло-желтый или коричневый цвет, температура плавления 55...75°C. Она растворяется в бензине, бензоле, ксилоле, этилацетате и других растворителях. Содержание свободного бутилфенола в смоле не должно превышать 3,5%.

Стопроцентные смолы применяют для изготовления лаков и эмалей, отличающихся хорошим блеском, высокой стойкостью к действию ультрафиолетовых лучей, атмосферных условий и т. п. Лаки воздушной сушки для внешних покрытий готовят совмещением смол с тунговым или полимеризованным льняным маслом при 175...260°C. Процесс совмещения, видимо, заканчивается взаимодействием метильных групп смолы с триглицеридами масел (реакция переэтерификации).

Таблица 53. Состав ряда лаковых фенолоальдегидных смол (масс. %)

Марка смолы	<i>п-трет-</i> бутилфенол	Формалин (37%-ный)	Дифенилол-пропан	Едкий натр (10%-ный)	Серная кислота (96%-ная)	Фенол	Аммиак (25%-ный)	Бутиловый спирт	Ксилол	Тунговое масло	Канифоль
101	40	34,5	–	21,5	4	–	–	–	–	–	–
ФПФ-1	17,5	30	–	2,5 (20%-ный)	7 (10%-ная)	8	–	35	–	–	–
ФЛ-326	–	10,5	45	–	–	–	–	–	–	–	44,5
241	–	23	–	–	–	13,5	0,5	11	45	7	–

Получение смолы 101 включает следующие операции:

- синтез метилольных производных при 65°C в реакторе путем растворения *p*-трет-бутилфенола в 10%-ном растворе едкого натра при 90°C при перемешивании, введения 37%-ного формалина при 50°C и добавления воды и 25%-ного водного раствора серной кислоты;
- расслоение продукта после отстаивания на верхний слой – маточник, удаляемый сифонированием, и нижний слой – смолу;
- растворение смолы (после отделения маточника) в толуоле при 65...70°C;
- сушка азеотропным методом толуольного раствора смолы при 80...95°C с последующей частичной отгонкой толуола при 110...115°C;
- очистка от выпавшего в осадок (после охлаждения раствора до 50...60°C) сульфата натрия фильтрованием;
- вакуум-отгонка смолы при 80...110°C;
- получение готового продукта после термообработки при 120...140°C, удаления реакционной воды, быстрого охлаждения смолы и измельчения ее.

Получение смолы ФПФ-1 включает следующие стадии:

- синтез метилольных производных фенола и *p*-трет-бутилфенола в реакторе при 60...80°C с использованием 75%-ного водного раствора фенола и 37%-ного формалина в щелочной среде 20%-ного раствора едкого натра;
- выделение смолы добавлением к реакционной массе бутанола и подкислением 10%-ным раствором серной кислоты;
- расслоение реакционной массы с удалением нижнего слоя – маточника;
- отмывка бутанольного раствора смолы водой с последующим обезвоживанием его в вакууме при 90°C азеотропным методом и удаление азеотропной смеси из системы;
- фильтрация бутанольного раствора смолы;
- удаление избытка бутанола вакуум-отгонкой при 70...90°C.

Получение смолы 241 в виде раствора в ксилоле с содержанием нелетучих веществ 40...55% проводят с применением 37%-ного формалина или параформа. Процесс изготовления смолы с использованием формалина включает операции:

- получение диметилолфенола путем перемешивания в реакторе расплавленного фенола с предварительно приготовленной смесью формалина с водным раствором аммиака при 50...60°C с одновременной отгонкой воды в вакууме;
- синтез фенолоформальдегидной смолы путем модификации диметилолфенола тунговым маслом в присутствии бутанола при 125...130°C в среде инертного газа;
- растворение полученного продукта в ксилоле с получением смолы, содержащей 40...55% нелетучих веществ;
- фильтрация готовой смолы.

Получение смолы ФЛ-326 включает следующие стадии:

- смешение предварительно расплавленной канифоли с дифенилпропаном при 140°C;
- синтез (после заливки 37%-ного формалина при 80°C) смолы, модифицированной канифолью;
- удаление воды вакуум-сушкой;
- уплотнение смолы при 140°C;
- быстрое охлаждение и измельчение готовой смолы.

Практический интерес представляет крезолоформальдегидная смола К-212-01, на основе которой выпускают электроизоляционные и бензостойкие лаки. Поликонденсацию трикрезола в смеси формалина с аммиаком проводят при 65...70°C в течение 2 ч.

Получение фенолформальдегидных лаков на основе описанных выше и других фенольных смол, а также фенолоалкидных и других соевещенных лаков сводится в основном к добавлению в состав смол растворителей или к растворению смол в органических растворителях с введением добавок или без них. Смешение смол с растворителями и добавками выполняют в смесителях или реакторах.

## Лакокрасочные материалы на основе модифицированных фенолформальдегидных смол

Для того чтобы фенолформальдегидные смолы могли растворяться в ароматических и нефтяных углеводородах совмещаться с маслами, необходимо снизить их полярность. Уменьшение полярности достигается этерификацией полярных гидроксильных групп смолы и изготовлением смолы на замещенных фенолах, особенно на тех, которые содержат большие неполярные группы в *п*-положениях к гидроксиму. Примером смол на *п*-замещенных фенолах являются рассмотренные выше смолы 101 и ПФФ-1. На основе этих смол можно получить масляные лаки высшего качества, обеспечивающие покрытиям светлый тон, светостойкость, твердость, водо- и химическую стойкость.

Другим способом улучшения растворимости фенолформальдегидных олигомеров в маслах является блокирование фенольного гидроксила, которое на практике проводится сплавлением фенолформальдегидных или крезолоформальдегидных смол с канифолью при 180°C. Для снижения кислотного числа продуктов, полученных после сплавления, их этерифицируют многоатомными спиртами (глицерин или пентаэритрит). Такие смолы называются искусственными копалами. В табл. 54 приведены рецепты для получения некоторых копалов.

Таблица 54. Рецепты для изготовления копалов

Компоненты, вес. ч.	Фенольный 44	Крезольный ЛК-1	Ксиленольный
Фенол	100	—	—
Крезол	—	100	—
Ксиленол	—	—	100
Формальдегид	28	30	32
Канифоль	180	230	220

Получение капалов включает следующие стадии:

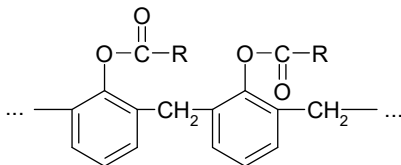
- поликонденсация фенолов (крезола или ксиленола) с формальдегидом при 105...110°C в присутствии канифоли в среде углекислого газа в течение 5...7 ч до расслоения;
- сушка смолы в вакууме;

- предварительная пропарка пропусканием острого пара в реакционную массу; канифоль при этом взаимодействует со смолой, а пар отгоняет фенол, формальдегид и воду;
- этерификация глицерином в два приема: при 200...220°C и при 240...250°C при перемешивании реакционной массы в среде углекислого газа в течение 12 ч;
- окончательная пропарка при 280...300°C, при этом происходит отгонка глицерина перегретым паром до температуры плавления копала 125...140°C.

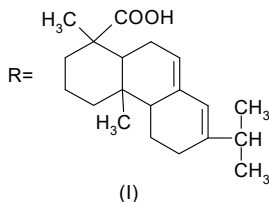
Искусственные копалы всех марок растворяются в бензоле, смеси бензола со спиртом, хлорированных углеводородах, совмещаются с растительными высыхающими маслами (льняным, тунговым и др.).

Масляные лаки на копалах готовят, совмещая последние с льняным или тунговым маслом при повышенных температурах (230...280°C). Лаки пригодны для консервирования пищевой тары, эмалей, изоляции кабелей.

Продукты реакции представляют собой этерифицированные но-волачные смолы:

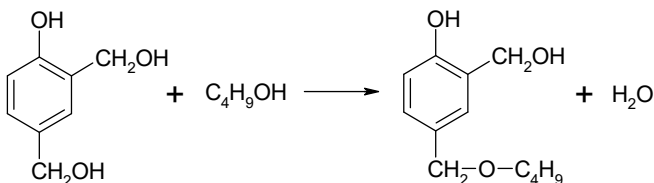


А так как основной компонент канифоли – абиетиновая кислота (I), то

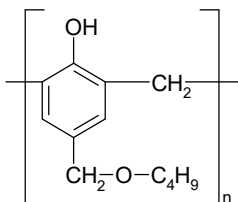


Алкилированием фенолоспиртов бутиловым, амиловым и другими высшими спиртами также получают растворимые в бензине, бензоле и

растительных маслах смолы, пригодные для лаков. Процесс бутанолиза-ции (бутоксилирования) первичного продукта поликонденсации фенола с формальдегидом – диметилфенолом – протекает по реакции



При последующей поликонденсации образуется продукт:



Методика получения таких смол рассмотрена на примере смолы 241.

### Задание

1. Получить один из типов модифицированных смол.
2. Изучить свойства смолы.
3. Приготовить пленкообразующую композицию на основе получения смолы.
4. Получить покрытия на разных поверхностях (дерево, металл и стекло).
5. Объяснить химические превращения, протекающие на отдельных стадиях процесса, вплоть до высыхания пленки.
6. Определить адгезию пленок, их эластичность и химическую стойкость.
7. Для ускорения высыхания масляных лаков в их состав можно ввести сиккатив.

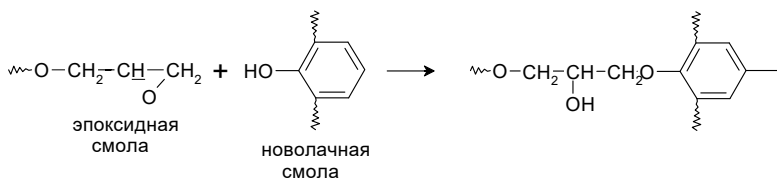


## Полимерные материалы из фенолформальдегидных смол, совмещенных с эпоксидными олигомерами

Выше уже было сказано о том, что введение эпоксидной смолы в фенолоформальдегидные клеевые композиции придает клеям повышенную адгезию и приводит к получению высокой прочности склейки.

Для получения лаковых покрытий с высокой кислото- и щелочестойкостью, а также слоистых пластиков с повышенной термостойкостью (по сравнению с пластиками только на эпоксидном связующем или только на фенолформальдегидном связующем) используют эпоксидные олигомеры, совмещенные с фенолформальдегидными.

Фенолформальдегидные смолы, совмещенные с эпоксидными смолами, готовят как совмещением растворов смол, так и с предварительной сополимеризацией при 100...120°C расплавленной новолачной смолы с эпоксидными смолами. Для получения блок-сополимеров могут быть использованы различные эпоксидные смолы (ЭД-5, ЭД-6, ЭД-40, ЭД-49 и др.) и новолачные (17, 18, 101, 102, 211, идитол и др.). Новолачные смолы для эпоксидирования готовят с более низкой температурой каплепадения (75...90°C) и с меньшим содержанием свободного фенола (не более 0,5%). При нагревании эпоксидной и новолачной смол выше 100°C в результате взаимодействия эпоксидных групп с гидроксильными группами новолачной смолы образуются блок-сополимеры:



До отверждения блок-сополимеры плавки и растворимы в большинстве органических растворителей.



В качестве добавок к эпоксидным олигомерам чаще всего применяют резольные феноло- или крезолоформальдегидные олигомеры (25...40%).

Фенолформальдегидные смолы как новолачного, так и резольного типа играют роль отвердителей для эпоксидных олигомеров. Отверждение происходит при 175...200°C в течение 20...30 мин за счет взаимодействия между гидроксильными и эпоксидными группами олигомеров. Температуру отверждения можно понизить до 150°C при введении в состав полимерных композиций в качестве катализаторов третичных аминов, например 0,5%  $\alpha$ -метилбензилдиметиламина или 1...2% фосфорной кислоты.

Совмещенные продукты из фенолформальдегидных и эпоксидных смол применяются в качестве клеев, заливочных материалов, связующего для стеклопластиков, покрытий и пенопластов.

Наибольшее практическое применение в лакокрасочной промышленности нашли фенолформальдегидные олигомеры резольного типа. Эпоксидно-фенольные композиции, приготовленные с использованием резолов, широко применяются для хемостойких лаков, предназначенных для внутренней защиты тары пищевых консервов и аэрозольных упаковок в бытовой химии. При использовании резолов в полимерных композициях при отверждении возможны реакции также метилольных групп со вторичными гидроксильными группами эпоксидной смолы и гомоконденсация самого резольного олигомера по метилольным группам. Эти реакции в значительной степени подвержены кислотному катализу.

В табл. 55 представлены рецепты для эпоксидно-новолачных блок-сополимеров.

Таблица 55. Рецепты для получения эпоксидно-новолачных блок-сополимеров (вес. ч.)

Тип ново- лачной смолы	Новолачная смо- ла:смола ЭД 5	Новолачная смо- ла:смола ЭД 6	Новолачная смо- ла:смола ЭД 40*	Новолачная смо- ла:смола ЭД 49*	Новолачная смо- ла:смола ЭД 16	Новолачная смо- ла:смола ЭД 20
17	50:50	40:60	50:50	50:50	90:10	90:10
18	60:40	40:60	40:60	40:60	80:20	80:20
101	50:50	50:50	50:50	50:50	70:30	70:30
102	50:50	40:60	40:60	40:60	60:40	60:40
211	40:60	40:60	40:60	40:60	50:50	50:50
Идитол	60:40	40:60	50:50	40:60	40:60	40:60

*Примечание.* \* – в эпоксидных смолах может содержаться до 10% толуола, поэтому при расчете загрузки эпоксидной смолы необходимо внести поправку.

## Получение блок-сополимеров эпоксидно-новолачного типа

В фарфоровом стакане нагревают на песчаной бане до 80...100°C навеску эпоксидной смолы и при перемешивании порциями загружают измельченную новолачную смолу. Температуру бани повышают до 120°C и продолжают перемешивание при этой температуре 0,5...2,5 ч.

С увеличением продолжительности нагревания молекулярный вес блок-сополимера повышается. Горячий блок-сополимер выливают в фарфоровую чашку, охлаждают, взвешивают и подвергают анализу.

Полученный блок-сополимер можно далее использовать для приготовления различных полимерных материалов. Полученный эпоксидно-новолачный блок-сополимер может быть использован в качестве заливочных масс, например при изготовлении печатных плат.

В этом случае блок-сополимер заливают в форму (тигель, пробирку, металлическую кювету) и отверждают при 180...200°C в течение 15 ч. Можно использовать блок-сополимер в качестве связующего в наполненных композициях. В этом случае измельченный после охлаждения блок-сополимер смешивают в фарфоровой ступке с наполнителем (кварцевая мука, асбест, тальк, слюдяная мука, кизельгур), взятым в количестве 100...120% от блок-сополимера. Отверждение таких композиций требует нагрева при 180°C в течение 15 ч.

Для приготовления клеящих или пленкообразующих композиций блок-сополимер растворяют в органических растворителях.

В табл. 56 приведены рецепты для приготовления клеевых композиций на основе резольных фенолформальдегидных смол, совмещенных с эпоксидными.

Таблица 56. Рецепты для эпоксидно-резольных клеевых композиций

Компоненты, вес. ч.	Рецепт 1	Рецепт 2	Рецепт 3
Резольная смола по рецепту 2, табл. 41	100	100	100
Эпоксидная смола ЭД-16	20	30	30
Уротропин	4	4	—
Параформ	—	—	4
Пищевая мука	3	—	—
Растворитель этанол	150 г	150 г	150 г

Таблица 57. Рецепты для приготовления лаковых эпоксидно-резольных композиций

Номер рецепта	Исходные компоненты, вес. ч.						Температура отверждения, °С
	Резольная смола	Эпоксидная смола	Растворитель	Отвердитель	Пластификатор	Краситель	
1	Смола по рецепту 2 табл. 41, 10 г	ЭД-16, 3 г	Этанол, 65 г	Уротропин, 0,4 г; О-фосфорная кислота, 0,1 г	–	–	160
2	Смола по рецепту 2 табл. 41, 10 г	ЭД-16, 3 г	Этанол, 65 г	Уротропин, 0,4 г	–	0,005 г	160
3	Смола по рецепту 2 табл. 41, 10 г	ЭД-16, 4 г	Этанол, 70 г	Уротропин, 0,4 г	–	–	160
4	Смола по рецепту 3 табл. 41, 8 г	ЭД-20, 2 г	Этанол, 10 г; растворитель, 40 г	–	ОП-7, 1 г	0,005 г	190
5	Смола по рецепту 3 табл. 41, 8 г	ЭД-20, 2 г	Этанол, 10 г; растворитель, 40 г	–	–	–	190
6	Смола по рецепту 3 табл. 41, 2 г	ЭД-20, 8 г	Этанол, 90 г	–	Дибутилфталат, 1 г	0,005 г	180
7	Смола по рецепту 3 табл. 41, 2 г	ЭД-20, 8 г	Этанол, 90 г	–	–	–	180

Номер рецепта	Исходные компоненты, вес. ч.						Температура отверждения, °С
	Резольная смола	Эпоксидная смола	Растворитель	Отвердитель	Пластификатор	Краситель	
8	Смола по рецепту 1 табл. 41, 5 г	ЭД-20, 5 г	Этанол, 40 г; этилцеллозольв, 15 г	–	–	–	20
9	Смола по рецепту 1 табл. 41, 3 г	ЭД-20, 7 г	Этанол, 40 г; этилцеллозольв, 15 г	–	–	–	20
10	Смола по рецепту 1 табл. 41, 7 г	ЭД-20, 3 г	Этанол, 40 г; этилцеллозольв, 15 г	–	–	–	20
11	Смола по рецепту 1 табл. 41, 6 г	ЭД-20, 4 г	Этанол, 40 г; этилцеллозольв, 15 г	–	–	–	20
12	Смола по рецепту 1 табл. 41, 8 г	ЭД-20, 2 г	Этанол, 40 г; этилцеллозольв, 15 г	–	–	–	20
13	Смола по рецепту 1 табл. 41, 9 г	ЭД-20, 1 г	Этанол, 40 г; этилцеллозольв, 15 г	–	–	–	20

## Методика приготовления эпоксидно-резольных композиций

Навеску резольной смолы растворяют в этиловом спирте с образованием 40%-ного раствора. В полученный раствор при перемешивании вводят навеску эпоксидной смолы, а затем остальные компоненты согласно рецепту. Приготовленную клеевую композицию используют для склеивания образцов из металла, стекла и дерева. Клей наносят на подготовленные склеиваемые поверхности тонким слоем и отверждают при 160°C.

В табл. 57 приведены рецепты для приготовления лаковых эпоксидно-резольных композиций. Навеску резольной смолы согласно *рецептам 1–3* растворяют при перемешивании в этаноле. Добавляют в раствор навеску эпоксидной смолы и добиваются ее полного растворения, после чего вносят в раствор остальные компоненты композиции. Добавлением этанола доводят концентрацию композиции до 20%-ной концентрации.

На тщательно подготовленные поверхности методом полива из раствора тонким ровным слоем наносят лак. Образцы помещают на плоскую металлическую поверхность и выдерживают подложки с пленками 30 мин при комнатной температуре, после чего постепенно нагревают до 160°C и выдерживают при этой температуре 30 мин. После охлаждения до комнатной температуры изучают свойства пленок (адгезию, эластичность, химическую стойкость).

Для приготовления лаковых композиций по *рецептам 4 и 5* был подготовлен растворитель, содержащий в своем составе: этилацетат – 50 масс. %; этиловый спирт – 10 масс. %; изопропиловый спирт – 20 масс. %; толуол – 20 масс. %.

Навеску эпоксидной смолы растворяют в приготовленном смесовом растворителе. Затем при перемешивании вносят навеску резольной смолы и необходимые добавки (в рецепте 4) и продолжают перемешивание до получения однородной гомогенной композиции. Для уменьшения вязкости лака композицию разбавляют этанолом до 20%-ного содержания сухого остатка.

Пленки на стеклянные подложки наносят методом полива, а на полоски алюминиевой фольги – методом окунания. Пленки на стеклянных подложках выдерживают в горизонтальном положении (а на алюминиевых – в вертикальном) при комнатной температуре 30 мин, после чего постепенно нагревают до 190°C до полного отверждения. После охлаждения образцов до комнатной температуры определяют адгезию пленок, эластичность и химическую стойкость пленок.

Для приготовления лаковых композиций по рецептам 6 и 7 готовят 10%-ный раствор смеси эпоксидной и резольной смолы по методике, описанной для рецептов 4 и 5, используя в качестве растворителя этанол. Пленки на стеклянных и алюминиевых подложках готовят аналогично и отверждают при температуре 180°C.

Лаковые композиции по рецептам 8–13 получают смешением эпоксидной смолы в смеси этанола и этилцеллозольва. Сначала растворяют навеску эпоксидной смолы в этаноле, добавляют в раствор навеску резольной смолы согласно рецепту. При комнатной температуре и перемешивании добиваются гомогенности композиции, после чего разбавляют композицию до 15%-ной концентрации этилцеллозольвом. Из полученного лака готовят пленки и изучают свойства пленок.

### Задание

1. Получить лаковую композицию смешением фенолформальдегидной смолы с эпоксидной смолой по одному из рецептов в табл. 57. Для работы можно использовать фенолформальдегидную смолу, полученную ранее.
2. Приготовить пленки из полученной лаковой композиции на стеклянных и алюминиевых подложках.
3. Изучить адгезию, эластичность и химическую стойкость пленок.
4. Привести схемы химических реакций, протекающих в процессе отверждения пленок.
5. Сравнить свойства пленок, полученных по различным рецептам, и объяснить причины различий в свойствах.



### ***Пенопласты на основе фенолоальдегидных смол***

Пенопластами называют пластмассы, в которых газ заполняет несообщающиеся между собой макро- или микроскопические полости (ячейки), образовавшиеся в результате вспенивания исходного материала.

Пенопласты можно получать из водных растворов продуктов первичной конденсации фенола и формальдегида, жидкой или расплав-

ленной смолы. Во всех случаях вспененный продукт необходимо перевести в неплавкое и нерастворимое состояние, что достигается применением кислых катализаторов или повышенной температуры.

Для вспенивания могут быть применены твердые газообразователи (карбонат или бикарбонат аммония, азосоединения и др.), низкокипящие жидкости (вода, эфиры, метанол, ацетон) или газы (азот, диоксид углерода, аммиак).

### **Пенопласты на основе новолачных фенолформальдегидных смол**

В промышленности производят на основе новолачной смолы пенопласт ФФ, а для снижения хрупкости пенопласта в состав пенообразующей композиции вводят модифицирующий компонент (например, нитрильный каучук в составе пенопластов ФК-20 и ФК-40) или наполнители (например, стекловолокно в пенопласте Ф-7). Процесс получения таких пенопластов включает следующие стадии:

- подготовка компонентов;
- смешение композиции и загрузка ее в форму;
- вспенивание и отверждение композиции.

В табл. 58 приведены рецепты для приготовления пенообразующих композиций на основе новолачной фенолформальдегидной смолы.

#### **Методика получения пенопластов на основе новолачных фенолформальдегидных смол**

Твердую новолачную смолу, уротропин, твердые вспениватели и порошкообразные наполнители тщательно измельчают, стекловолокно нарезают на короткие волокна длиной  $5 \pm 1$  мм. Все компоненты дозируют в соответствии с рецептом и тщательно перемешивают в фарфоровой ступке при комнатной температуре.



Таблица 58. Рецепты для приготовления пенообразующих композиций из новолачных смол

Номер рецепта	Исходные компоненты, вес. ч.				
	Новолачный олигомер	Отвердитель	Вспениватель	Модификатор	Наполнитель
1	Новолачная смола по рецепту 3, табл. 39, 15 г	Уротропин, 1,5 г	ДАК, 0,3 г	–	–
2	Новолачная смола по рецепту 3, табл. 39, 15 г	Уротропин, 2,25 г	ДАК, 0,75 г	–	Стекловолокно, 1,05 г
3	Новолачная смола № 18, 30 г	Уротропин, 3 г	ДАК, 0,6 г	–	–
4	Новолачная смола № 18, 40 г; эпоксидная смола ЭД-6, 60 г	Триэтаноламин (катализатор отверждения), 0,5 г	ДАК, 3 г на 50 г блок-сополимера	Эмульгатор – ОП-7, 2 г; шлицерин, 2,5 г	–
5	Новолачная смола по рецепту 5, табл. 39, 15 г	Уротропин, 1,5 г	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , 0,15 г	–	–
6	Новолачная смола по рецепту 5, табл. 39, 15 г	Уротропин, 1,5 г	ДАК, 0,15 г	–	–
7	Новолачная смола по рецепту 5, табл. 39, 15 г	Уротропин, 1,5 г	$\text{NaHCO}_3$ , 0,15 г; уксусная кислота, 0,1 г	–	–
8	Новолачная смола по рецепту 5, табл. 39, 15 г	Уротропин, 1,5 г	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 0,15 г	–	–

Номер рецепта	Исходные компоненты, вес. ч.				
	Новолачный олигомер	Отвердитель	Вспениватель	Модификатор	Наполнитель
9	Новолачная смола по рецепту 5, табл. 39, 15 г	Уротропин, 1,5 г	ДАК, 0,75 г	–	Стекловолокно, 1,05 г
10	Новолачная смола по рецепту 5, табл. 39, 15 г	Уротропин, 1,5 г	ДАК, 0,75 г	–	Пищевая мука, 1,05 г
11	Новолачная смола по рецепту 1, табл. 39, 10 г	Уротропин, 1,0 г	ДАК, 0,2 г	Полиэтиленсебагинат, 0,5 г	–
12	Новолачная смола по рецепту 1, табл. 39, 10 г	Уротропин, 1,0 г	NaHCO <sub>3</sub> , 0,2 г; уксусная кислота, 0,14 г	Полиэтиленсебагинат, 0,5 г	–
13	Новолачная смола по рецепту 1, табл. 39, 10 г	Уротропин, 1,0 г	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 0,2 г	Полиэтиленсебагинат, 0,5 г	–
14	Новолачная смола по рецепту 1, табл. 39, 10 г	Уротропин, 1,2 г	ДАК, 0,5 г	–	Стекловолокно, 0,5 г
15	Новолачная смола по рецепту 1, табл. 39, 10 г	Уротропин, 1,2 г	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 0,5 г	–	Пищевая мука, 0,5 г
16	Новолачная смола по рецепту 1, табл. 39, 10 г	Уротропин, 1,2 г	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 0,5 г	–	Тальк, 0,5 г

Пенообразующую смесь далее загружают в фарфоровую чашку, фарфоровый тигель или металлическую форму и нагревают на песчаной бане.

Согласно *рецептам 1 и 2*, пенообразующую композицию постепенно нагревают до 80...90°C, не прекращая перемешивание. Связующее плавится и пропитывает все компоненты. Постепенно температуру повышают до 110°C, вспениватель разлагается, происходит образование пенопласта, при дальнейшем повышении температуры до 150...180°C происходит отверждение пенопласта.

Пенообразующую композицию, приготовленную согласно *рецепту 3*, отверждают по следующему режиму:

Температура, °C	80...90	90...110	150
Продолжительность, мин	40	60	90

Получение пенопласта по рецепту 4 начинают с приготовления эпоксидно-новолачного блок-сополимера. Для этого в фарфоровом стакане нагревают до 120°C навеску эпоксидной смолы. К эпоксидной смоле при перемешивании добавляют измельченную новолачную смолу. Расплав охлаждают до 100°C и при перемешивании в него вводят эмульгатор ОП-7 и глицерин. При 80°C к смеси добавляют триэтанол-амин, быстро перемешивают и выливают в фарфоровую чашку или на противень для охлаждения.

Для получения пенопласта 50 вес. ч. охлажденного блок-сополимера тщательно измельчают в фарфоровой ступке, смешивают с 3 вес. ч. порофора. Пенообразующую композицию помещают в фарфоровую чашку, фарфоровый тигель или металлическую форму и нагревают постепенно до 80°C, выдерживают при этой температуре 30 мин, а затем – при 100°C в течение 5 ч. Пенообразующие композиции 5...10, приготовленные как описано для рецептов 1...3, вспенивают и отверждают при постепенном нагревании до 180°C и перемешивании. Этанол, являющийся вспенивателем в рецепте 8, добавляют при интенсивном перемешивании в расплавленную композицию. Вспенивание и отверждение композиций 11–16 также проводят постепенным нагреванием до 150...200°C.

## Пенопласты на основе резольных фенолформальдегидных смол

При получении пенопластов из резольных олигомеров процесс отверждения совмещают с процессом газообразования.

В качестве газообразователей в производстве пенопластов на основе резолов можно использовать твердые вещества, выделяющиеся газы при взаимодействии с кислотами (например, бикарбонат натрия) или низкокипящие углеводороды (н-пентан, фреоны и др.). В последнем случае вспенивание происходит за счет тепла, выделяющегося при отверждении олигомеров.

Катализаторами отверждения пенопластов на основе резолов служат кислоты. Для снижения хрупкости пенопластов в состав вспенивающихся резольных композиций вводят термопластичные полимеры (поливинилацетатная эмульсия, поливиниловый спирт, поливинилбутираль). Для получения высокопрочных пенопластов в композиции добавляют нитриты металлов и амины: анилин, метиламин, диметиламин, гексаметилендиамин, карбамид. При взаимодействии этих веществ с нитритами выделяются азот и кислота, способствующие одновременно и вспениванию массы, и отверждению олигомера.

Способность резольных композиций вспениваться и отверждаться без подвода тепла извне при температуре 15...25°C обеспечивает им востребованность в качестве полипродуктов при получении заливочных материалов рулонного типа на различных подложках (бумага, рубероид, алюминиевая фольга), а также без основы. Основное назначение резольных пенофенопластов – легкие, жесткие, тепло- и звукоизоляционные материалы для судостроения, радиотехники, строительства, а также в качестве заполнителя стеновых панелей, перекрытий и тепловой изоляции трубопроводов.

Компонентами таких пенообразующих композиций являются: жидкая резольная фенолоальдегидная смола, растворимая в воде, ацетоне, спирте, с вязкостью при 20°C от 2 до 20 Па·с; вспенивающий и отверждающий агент, содержащий смесь соляной и о-фосфорной кислоты с мочевиной; легкокипящая жидкость (фреон-11, фреон-113, петролей-

ный эфир и др.). Например, можно приготовить композицию по следующему рецепту (вес. ч.):

резольная смола	– 100
вспенивающий и отверждающий агент	– 15...50
легкокипящая жидкость	– 3...8

В табл. 59 приведены рецепты для приготовления пенопластов на основе резольных смол.

#### **Методика получения резольных пенообразующих композиций и пенопластов**

В фарфоровой чашке тщательно смешивают навеску резольной смолы со вспенивающими и отверждающими агентами и модифицирующими добавками, рассчитанными в соответствии с рецептом. Чашку с приготовленной пенообразующей композицией помещают в песчаную баню и постепенно нагревают, не прекращая перемешивания, наблюдая стадии плавления смолы, вспенивание массы и отверждение пенопласта. После охлаждения до комнатной температуры изучают свойства полученного пенопласта.

#### **Задание**

1. Получить фенолформальдегидную смолу по одному из рецептов, изучить свойства полученной смолы (ее растворимость, скорость отверждения). Можно использовать смолу, полученную в предыдущей лабораторной работе, или смолу промышленного производства.
2. Приготовить пенообразующую композицию и пенопласт на ее основе по одному из рецептов.
3. Изучить свойства пенопластов.
4. Охарактеризовать химические процессы, протекающие на стадии синтеза смолы, вспенивания и отверждения композиции с помощью химических реакций.



Таблица 59. Рецепты для приготовления пенопластов из резольных смол

Номер рецепта	Исходные компоненты, вес. ч.			Температура вспенивания и отверждения пенопласта, °С
	Резольная смола	Вспениватель и отвердитель	Модификатор	
1	Смола по рецепту 1, табл. 62, 12 г	NaHCO <sub>3</sub> , 2,4 г; CH <sub>3</sub> COOH, 1,94 г	Поливиниловый спирт, 4 г	60...100
2	Смола по рецепту 1, табл. 62, 12 г	Мочевина+HCl+H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 2,4 г; ацетон, 2,4 г	—	60...100
3	Смола по рецепту 1, табл. 62, 12 г	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 1,2 г	ОП-7, 4 г	60...100
4	Смола по рецепту 1, табл. 62, 12 г	Уротропин + HCl+ H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 2,4 г; ацетон, 2,4 г	—	60...100
5	Смола по рецепту 5, табл. 62, 10 г	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 0,2 г	—	60...160...180
6	Смола по рецепту 5, табл. 62, 10 г	Алюминиевая пудра+HCl, 0,2 г+0,2 г	—	60...160...180
7	Смола по рецепту 5, табл. 62, 10 г	ДАК, 0,2 г	—	60...160...180
8	Смола по рецепту 5, табл. 62, 10 г	NaHCO <sub>3</sub> , 0,2 г	—	60...160...180

## Глава 6. Аминоальдегидные смолы и композиционные материалы на их основе

Впервые продукты поликонденсации карбамида с формальдегидом были получены еще в 1884 г., однако промышленное производство этих полимеров началось в 1920-е гг. Позже началось производство пресс-порошков с использованием карбамидо-формальдегидных смол в качестве связующего. В 1930-х гг. было освоено промышленное производство слоистых пластиков на основе этих олигомеров и бумаги. Позднее было начато промышленное освоение нового вида смол – меламинаформальдегидных.

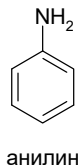
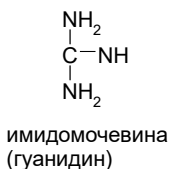
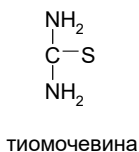
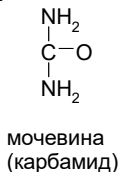
Большой вклад в развитие производства карбамидо- и меламинаформальдегидных смол внесли советские ученые Г. С. Петров и А. А. Ваншейдт.

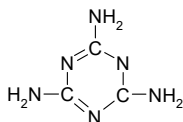
По своим физико-механическим свойствам аминоальдегидные полимеры имеют много общего с фенолформальдегидными. Особенностью аминоальдегидных полимеров является их бесцветность и светостойкость, отсутствие запаха и безвредность, что позволяет использовать эти полимеры для изготовления изделий бытового назначения.

По объему выпуска карбамидоформальдегидные олигомеры занимают первое место среди термореактивных смол. Так в 1970-х годах в мире уже производилось более 2 млн т этих олигомеров, в том числе в СССР до 600 тыс. т.

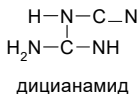
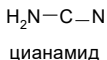
### 6.1. Теоретические особенности образования и отверждения аминоальдегидных смол

**А**миноальдегидные полимеры могут быть получены поликонденсацией с формальдегидами ряда аминов:





2,4,6-триамино-1,3,5-триазин  
(меламин)



В промышленности производят мочевино-, меламино- и анилиноформальдегидные смолы. Наибольший практический интерес представляет и наиболее изучена реакция формальдегида с карбамидом. Реакция присоединения формальдегида к карбамиду и образование смол исследовались главным образом в водных растворах, так как они имеют прежде всего практическое значение.

### ***Особенности образования и отверждения карбамидных смол***

Карбамид хорошо растворяется в водном растворе формальдегида (формалине) даже при комнатной температуре и очень быстро – при нагревании. После перехода карбамида в раствор реакция протекает в гомогенной среде.

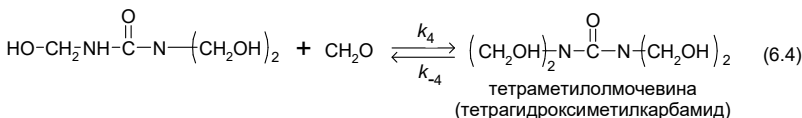
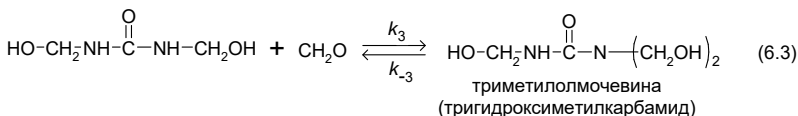
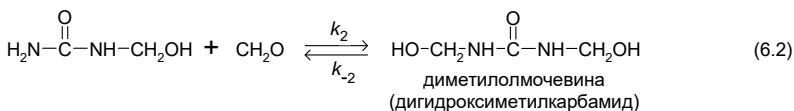
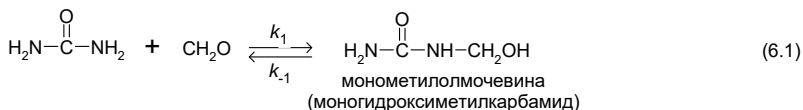
В зависимости от температуры, pH среды и соотношения компонентов в водных растворах мочевины и формальдегид образуют различные продукты:

- кристаллические водорастворимые индивидуальные вещества;
- нерастворимые аморфные полимеры, выпадающие из раствора в виде порошка или геля;
- смолообразные водорастворимые олигомеры, способные при определенных условиях переходить в неплавкое и нерастворимое состояние.

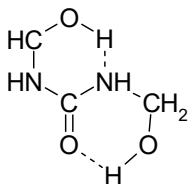
Взаимодействие карбамида с формальдегидом (так же как и других аминов) протекает в несколько стадий. Первая стадия процесса – присоединение формальдегида. Независимо от условий протекания реакции в первой стадии образуются гидроксиметильные (метилольные) группы. Карбамид имеет четыре реакционноспособных атома во-



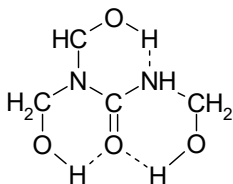
дорода и теоретически может присоединить четыре молекулы формальдегида (CH<sub>2</sub>O). Образование метилолмочевин можно представить уравнениями:



Эти реакции в водном растворе обратимы и протекают до установления равновесия. При pH ≈ 7 и при комнатной температуре моно- и диметилолмочевину можно выделить в виде чистых кристаллических соединений. Другие производные карбамида с двумя метиольными группами при атоме азота, например триметилолмочевину, выделить нельзя, поскольку константа равновесия реакции их образования гораздо больше, чем константа равновесия реакции образования групп NH-CH<sub>2</sub>OH. Это объясняется тем, что водороды двух метиольных групп в диметилолмочевине (I) стабилизированы за счет образования внутримолекулярных водородных связей с разными атомами (углерод, азот). В триметилолмочевине (II) стабилизация атомов водорода метиольных групп значительно слабее, так как две из них должны стабилизироваться с одним атомом кислорода:



(I)



(II)

Экспериментально установлено, что введение каждой очередной метильной группы уменьшает реакционную способность оставшихся атомов водорода аминной (иминной) группы как при реакциях присоединения, так и при реакции конденсации. Константы равновесия реакции образования моно-, ди- и триметилмочевины при 50°C равны соответственно  $1 \cdot 10^3$ ,  $2,5 \cdot 10^2$ ,  $0,2 \cdot 10^2$  л/моль. Константа равновесия тетраметилмочевины должна иметь еще меньшую величину. Соотношение констант скоростей моно-, ди- и триметилмочевины составляют приблизительно 9:3:1.

Реакции образования метилмочевин являются бимолекулярными, а реакции диссоциации – мономолекулярными. Равновесие реакций практически не зависит от pH реакционной среды.

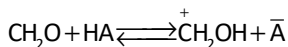
Реакции образования и диссоциации метилмочевин катализируются ионами  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$ , а также кислотами, основаниями и их солями.

### Механизм кислотного катализа

На примере реакции образования монометилмочевины его можно представить следующим образом:

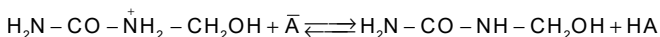
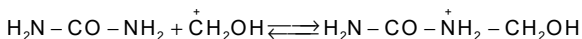


Формальдегид в водном растворе существует главным образом в виде метиленгликоля, однако в реакцию с карбамидом формальдегид вступает в безводной альдегидной форме. Это объясняется тем, что скорость реакции дегидратации метиленгликоля так велика, что не влияет на скорость взаимодействия формальдегида с карбамидом:



где  $\text{HA} = \text{HCl}, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{CH}_3\text{COOH}, \text{HCOOH}, \text{H}_2\text{CO}_3$  и другие кислоты-катализаторы.

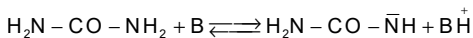
Роль кислоты-катализатора состоит в активации молекулы формальдегида, переводя альдегид посредством протонирования в высоко реакционноспособную частицу – карбокатион. Карбокатион затем атакует молекулу карбамида по атому азота, имеющему неподеленную пару электронов:



Промежуточный продукт присоединения карбокатиона к карбамиду стабилизируется отрывом протона с образованием монометильного (гидроксиметильного) производного карбамида. Кажущаяся энергия активации реакции получения как моно-, так и диметилормочевины (13...14,8 ккал/моль) является сложной функцией энергии активации промежуточной стадии (6.6) и теплоты промежуточной стадии реакций (6.7) и (6.8). Энергия диссоциации моно- и диметилормочевины составляет 19 ккал/моль. Конечная стадия реакции (6.8) как наиболее медленная определяют скорость всей реакции.

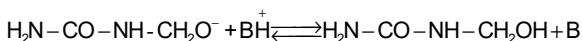
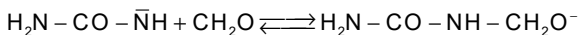
### Механизм основного катализа

Для реакции присоединения формальдегида к мочеvine он представляется следующим образом:



Карбамид является слабым основанием, однако в присутствии более сильного основания В (В – основание-катализатор) карбамид диссоциирует по типу кислот с образованием аниона и сопряженной кислоты  $\text{BH}^+$ . Анион карбамида далее присоединяет молекулу фор-

мальдегида, стабилизируясь затем отнятием протона от сопряженной кислоты с образованием метилолмочевины:



Диссоциация метилолмочевины протекает, вероятно, аналогично, но только в обратном направлении: через отщепление протона и образование аниона метилолмочевины.

Зная скорость образования метилолмочевины в кислой и щелочной средах, можно вычислить общую константу скорости образования метилолмочевины (в моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>), например при 35°C:

$$k_1 = 0,56 \cdot 10^{-4} + 0,14 [\text{H}_3\text{O}^+] + 1,7 [\text{OH}^-]$$

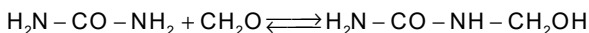
И константу скорости реакции диссоциации (в моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>) при этой температуре:

$$k_2 = 0,18 \cdot 10^{-5} + 0,004 [\text{H}_3\text{O}^+] + 0,05 [\text{OH}^-]$$

$$\text{Константа равновесия равна } K = \frac{k_2}{k_1}.$$

Как следует из значений энергии активации образования и диссоциации монометилолмочевины, теплота реакции составляет 13 – 19 = –6 ккал/моль, а для диметилолмочевины – 14,8 – 19 = –4,2 ккал/моль.

Поэтому равновесие реакции



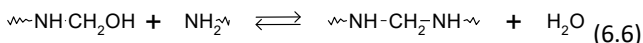
смещается влево с повышением температуры.

Метилольные группы обуславливают растворимость карбамидной смолы в воде. Они образуют, вероятно, водородные связи, вызывающие ассоциацию молекул карбамидной смолы, кажущийся рост ее молекулярной массы и нарастание вязкости.

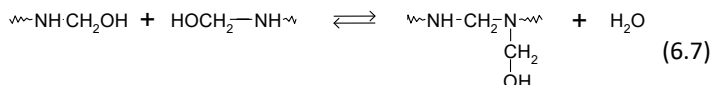
Связи, образованные метилольными группами с карбамидом, наименее стабильны среди всех химических связей в карбамидной смоле. На стабильность метилольных групп и их реакционную способность большое влияние оказывает pH среды. Наиболее стабильны метилольные группы в нейтральной или слабощелочной среде, особенно при наличии свободного  $\text{CH}_2\text{O}$ . При  $\text{pH} < 7$  происходит их конденсация.

Вторая стадия процесса – реакции конденсации метилольных групп. Реакции метилольных групп являются основными реакциями процессов конденсации. Можно выделить несколько типов реакций конденсации:

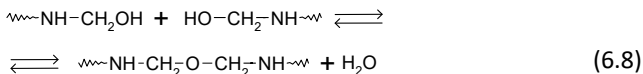
- конденсация метилольных групп с первой аминогруппой с образованием метиленовых связей:



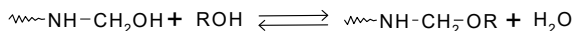
- конденсация метилольных групп со вторичной аминогруппой с образованием метиленовых связей:



- конденсация метиленовых групп друг с другом с образованием диметиленэфирных связей:

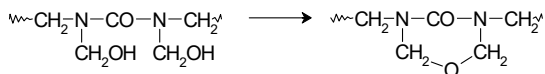


- возникновение алкилэфирных связей:

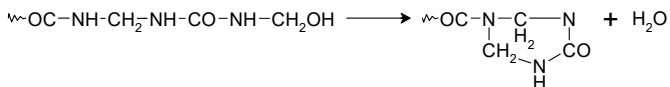


- внутримолекулярная конденсация метилольных групп:

а) друг с другом с образованием уроновых колец:



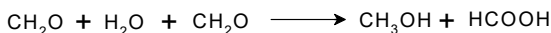
б) со вторичными аминогруппами с образованием концевых циклических группировок:



Для получения карбамидных смол важны прежде всего реакции (6.6)–(6.8), направление и глубина протекания которых существенно зависит от pH реакционной среды.

При взаимодействии мочевины с формальдегидом в сильнощелочной среде (pH = 11...13) образуется монометилолмочевина (моногидроксикарбамид, реакция (6.5)), представляющая собой твердое бесцветное вещество с температурой плавления 111...113°C, хорошо растворимое в воде, метаноле и этаноле и нерастворимое в эфире.

Побочными процессами при образовании монометилолмочевины является реакция Канниццаро – Тищенко:



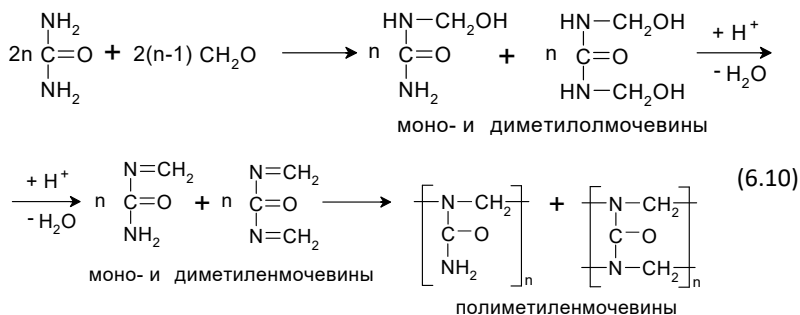
и окисление формальдегида кислородом воздуха:



За счет побочных реакций pH среды может снижаться, т.е. происходить «самораскисление» реакционной среды.

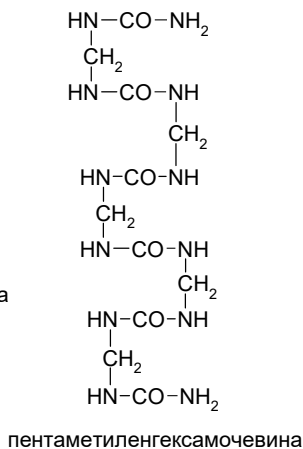
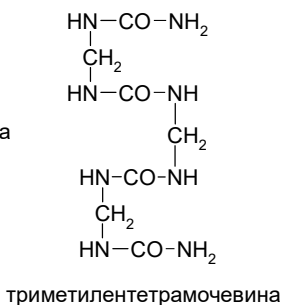
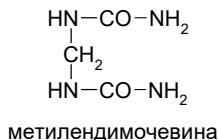
В нейтральной и слабощелочной средах (pH = 7...8) и умеренных температурах образуются моно- и диметилолмочевина. Диметилолмочевина – твердое бесцветное вещество, хорошо растворимое в воде (лучше монометилолмочевины). При 20...50°C и соотношении мочевины : формальдегид = 1:1 (моли) образуется практически монометилолмочевина. При молярном соотношении реагентов 1:2 и повышении температуры выше 50°C к монометилолмочевине присоединяется еще один моль  $\text{CH}_2\text{O}$  и образуется диметилолмочевина.

В сильноокислых средах (pH = 1...3) взаимодействие мочевины с  $\text{CH}_2\text{O}$  сопровождается образованием нерастворимых порошкообразных полимеров аморфной структуры. Предполагается следующая схема их образования:

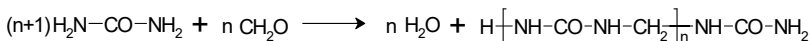


Моно- и диметилполмочевины в чистом виде не выделены, но при подкислении моно- и диметилполмочевин получены подобные продукты. Это очень важно учитывать, так как pH среды может произвольно понизиться за счет самораскисления (реакции (6.9) и (6.10)).

В слабокислых средах (pH = 4...6,5) из мочевины и формальдегида при избытке мочевины образуются полиметиленполимочевины:



В общем виде схема их образования следующая:

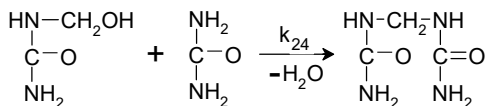


где  $n = 1...5$ . Практического интереса полиметиленполимочевины не представляют.

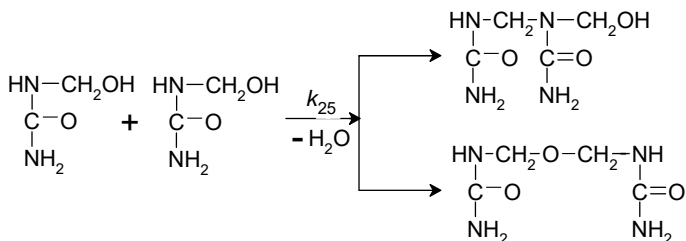
В слабокислой среде (рН = 4...6,5) из мочевины и формальдегида при избытке альдегида образуются низкомолекулярные смолы (олигомеры), строение и молекулярная масса которых определяются температурой, продолжительностью процесса и соотношением мочевины и формальдегида. При рН = 7 метилольные группы взаимодействуют с атомами водорода аминных групп, образуя метиленовые мостики  $\text{—NH—CH}_2\text{—NH—}$ . Реакции образования метиленовых связей являются основными реакциями образования карбамидных смол. При рН < 4 возникают практически только эти связи, а при рН = 4...7 еще и диметиленаэфирные.

Реакция образования метиленовых связей является бимолекулярной и катализируется кислотными ионами, например  $\text{H}_3\text{O}^+$ . По мере снижения рН скорость ее возрастает. Реакция конденсации обратима, образующиеся метиленмочевины могут в соответствующих условиях подвергаться гидролизу.

Существует несколько возможностей протекания стадии конденсации метиленмочевин (рН = 4; Т = 35°C):

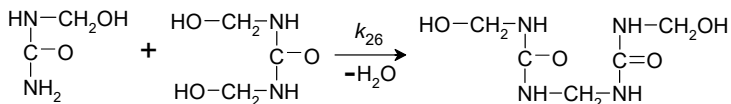


$$k_{24} = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/(л·с)}$$

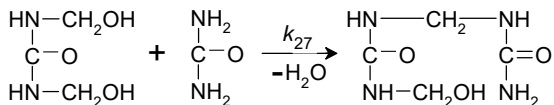


$$k_{25} = 0,85 \cdot 10^{-4} \text{ моль/(л·с)}$$

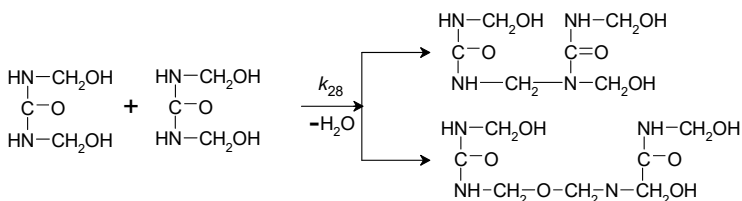




$$k_{26} = 0,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/}(\text{л} \cdot \text{с})$$



$$k_{27} = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/}(\text{л} \cdot \text{с})$$



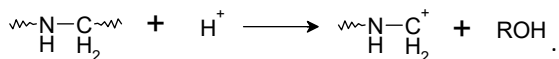
$$k_{28} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/}(\text{л} \cdot \text{с})$$

Как следует из сравнения констант скоростей приведенных выше реакций, реакционная способность группы  $\text{NH}_2$  монометилолмочевины в реакции конденсации вдвое меньше, чем в карбамиде, а реакционная способность метилольной группы в диметилолмочевине в 3 раза ниже, чем в монометилолмочевине. Исходя из этого, реакция конденсации в системе «карбамид – формальдегид» происходит с большой скоростью при низком мольном соотношении формальдегида и мочевины. Например, при соотношении 1:1 реакция происходит в 3 раза быстрее, чем при соотношении 2:1. Чтобы при более мольных соотношениях достигнуть той же степени поликонденсации, как при низких, следует продлить время поликонденсации, повысить температуру или снизить pH реакционной среды. Так, при  $\text{pH} = 4,5$  скорости реакции присоединения и конденсации при  $35^\circ\text{C}$  одинаковы. При более низком pH скорее

протекает процесс конденсации, при более высоком – процесс присоединения. При  $\text{pH} > 7$  образования метиленовых связей не происходит.

Диметиленэфирные связи  $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{NH}-$  образуются, главным образом в нейтральной или щелочной среде, где скорость возникновения метиленовых связей практически равна нулю. Они возникают также наряду с метиленовыми связями при  $\text{pH} = 4...7$ , особенно при достаточно больших молярных соотношениях  $\text{CH}_2\text{O}$  : карбамид.

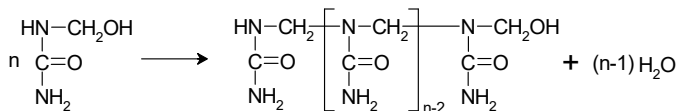
Метилольные группы метилолмочевины или карбамидной смолы могут конденсироваться со спиртами с образованием алкилольных связей  $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{OR}$ . Эта реакция протекает в кислой среде или сильнощелочной среде, а также в нейтральной в присутствии обезживающих средств. Чем выше температура реакции и больше концентрация спирта, тем выше степень этерификации. При нагревании в кислой среде алкоксиметиленовые связи подвергаются расщеплению и происходит поликонденсация с образованием связей между молекулами карбамида. Этому способствует удаление выделяющегося спирта:



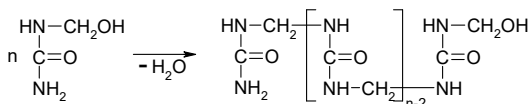
Ион карбония, стабилизированный мезомерически, может присоединить воду с образованием метилольной группы или непосредственно присоединиться к амино-, имино- или другой группе с активным протоном.

Уроновые кольца появляются в карбамидных смолах главным образом при высоких молярных соотношениях  $\text{CH}_2\text{O}$  и карбамида.

В результате реакций конденсации первичных продуктов взаимодействия мочевины с формальдегидом в слабокислых средах образуются олигомеры, строение которых может быть различным. Так, из монометилолмочевины образуются олигомеры линейного строения:

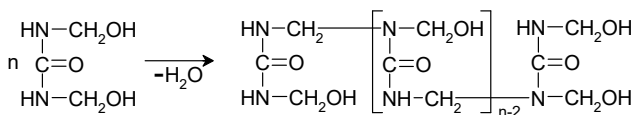


или

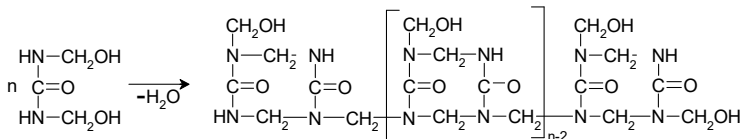


где  $n > 5$ .

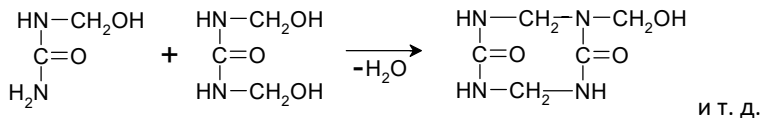
Из диметилолмочевины могут образоваться смолы как линейного строения:



так и циклоцепного строения:



Вступают в реакцию также моно- и диметилолмочевина друг с другом:



На основании изложенного выше следует помнить:

- 1) процесс конденсации мочевины с формальдегидом в значительной степени определяется значением pH среды;
- 2) pH среды в ходе процесса может самопроизвольно меняться, а потому требует пристального внимания на протяжении всего процесса;
- 3) в нейтральных и щелочных средах образуются лишь индивидуальные низкомолекулярные вещества;
- 4) для получения олигомерных продуктов целесообразны два пути: первый путь – проводить конденсацию мочевины с формальдегидом в слабокислой среде при избытке альдегида; второй путь – проводить взаимодействие в две ступени, причем первую осуществить в нейтральной или слабощелочной среде, а вторую – в слабокислой;
- 5) основная особенность олигомеризации продуктов – способность переходить в неплавкое и нерастворимое состояние (отверждаться).

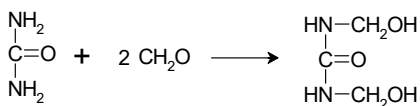
### **Отверждение карбамидных смол**

В промышленности карбамидные смолы выпускают в разных товарных формах.

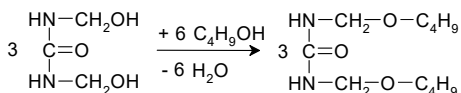
Если процесс взаимодействия карбамида с формальдегидом остановить на первой стадии, то реакционная масса будет содержать смесь метилольных производных карбамида, растворенных в воде. Такая товарная форма носит название – конденсационные растворы. Чаще взаимодействие проводят глубже, завершая его образованием продуктов поликонденсации, растворимых в воде. Эти продукты содержат полимерные цепи разного строения, что объясняется разнообразием путей протекания процессов, рассмотренных выше. Однако в большинстве случаев продукты поликонденсации представляют собой водные растворы, содержащие от 30 до 70% продуктов поликонденсации карбамида с формальдегидом олигомерного характера с молекулярной массой около 700. Водные растворы являются самой востребованной на данный момент товарной формой карбамидных смол. В целях эконо-

мии затрат при транспортировке растворов потребителям представляется целесообразным получение твердых (сухих) карбамидных смол. Однако получение карбамидных смол в твердой форме не нашло практического применения в силу имеющихся объективных трудностей: во-первых, выделение карбосмол из растворов в твердом виде потребует значительных энергетических затрат (на создание вакуума и испарение воды), что, безусловно, отразится на себестоимости смол и, как следствие, на стоимости полимерных материалов из них; во-вторых, любое нагревание терморективной карбамидной смолы (даже в вакууме) может отрицательно сказаться на ее свойствах; наконец, в силу своей полярности карбамидные смолы гигроскопичны, а поэтому при хранении и транспортировке сухих смол влажность их изменится. Производят в промышленности также нерастворимые в воде карбамидные смолы, но растворимые в органических растворителях и пригодные для приготовления лакокрасочных композиционных материалов. Изменение растворимости достигается путем модификации карбамидных смол в процессе их получения высшими спиртами, начиная с бутилового (метоксильные и эпоксильные производные карбосмол водорастворимы). Этот процесс проводят при избытке формальдегида в среде бутанола, являющегося одновременно и реагентом, и растворителем (например, при соотношении карбамид:формальдегид:бутанол = 1:2:10), и его можно представить рядом последовательных реакций.

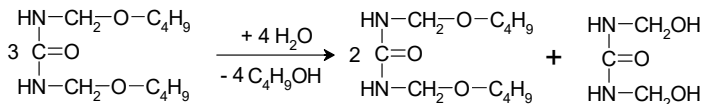
- образование в нейтральной среде диметилолмочевины:



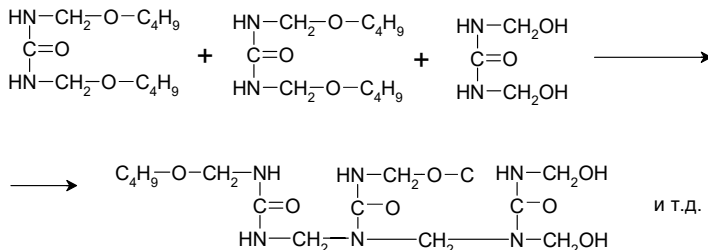
- эфиризация диметилолмочевины бутиловым спиртом с образованием диэфира:



- дальнейший процесс поликонденсации при нагревании в слабокислой среде; при этом происходит частичное отщепление молекул спирта:

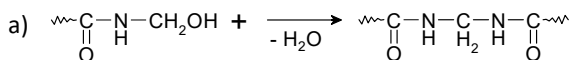


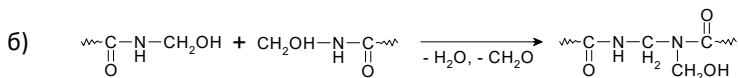
- за счет восстановления метилольных групп идет смолообразование:



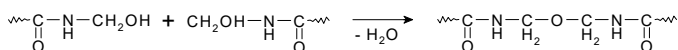
Любые твердые формы карбамидных смол не являются конечными продуктами потребления, они лишь полупродукт для получения различных полимерных материалов (пластических масс, клеящих материалов, пенопластов, лакокрасочных композиций, аппретирующих составов).

Применение и переработка полимерных материалов неизбежно сопровождаются переходом карбамидных олигомеров в пространственный полимер сшитой (сетчатой) структуры, т.е. отверждением. Сшивка молекул происходит в результате взаимодействия метилольных групп одной олигомерной цепи: с водородами первичных (а) или вторичных аминогрупп, а также с метилольными группами соседних связей (б); с образованием межцепных метиленовых (а, б) или диметилэфирных связей (в).

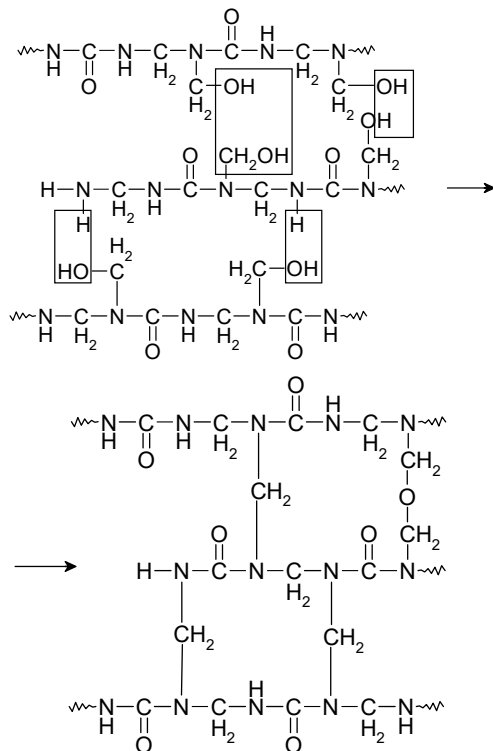




в)



Изменение структуры олигомерных цепей в процессе их отверждения можно представить следующей схемой:



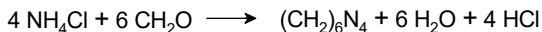
Скорость реакций межцепного взаимодействия, приводящих к отверждению, повышают температура и катализаторы кислотного характера.

Если не требуется повышенной водостойкости отвержденных материалов, с помощью кислотных катализаторов можно понизить темпе-

ратуру отверждения карбамидной смолы до 5...20°C. Однако при низких температурах даже в присутствии значительных количеств катализатора не удастся получить водостойкие отвержденные продукты. Лучшая водостокость достигается при отверждении выше 130°C.

Катализаторами холодного отверждения мочевиноформальдегидных смол являются сильные минеральные кислоты (соляная, серная, фосфорная), эфиры серной кислоты (дибутилсульфат), ароматические сульфокислоты (бензол-, толуол- и нафталинсульфокислоты), а при нагревании ускорить отверждение смол могут сильные органические кислоты (щавелевая, бензойная, лимонная и др.). Использование кислот в качестве отвердителей не всегда удобно, особенно в быту, гораздо удобнее применять в качестве отвердителей кислые соли (хлориды магния, цинка или аммония, нитрат цинка), из которых наибольшее практическое применение нашел хлорид аммония.

В растворах смол соли кислот реагируют со свободным формальдегидом, освобождая соответствующую сильную кислоту. Например:



Выделение кислоты приводит к снижению pH среды, обусловливающему ускорение межцепных реакций, рассмотренных выше, и, как следствие, отверждение олигомера. Особенно быстро смола отверждается при  $\text{pH} < 3,1$ . Вводимое количество катализатора определяет жизнеспособность композиции.

Отверждение смолы протекает через три стадии. В стадии А смола представляет собой вязкую жидкость, легкорастворимую в воде, с температурой стеклования не ниже -5°C. В стадии Б смола представляет собой рыхлое, набухшее в воде студнеобразное тело, переходящее при дальнейшем нагревании в более плотное состояние. В стадии В смола представляет собой твердое и плотное вещество, нерастворимое и неплавкое. Переход смолы из стадии А в стадию Б сопровождается ухудшением растворимости в воде, низших спиртах и глицерине. При переходе смолы в стадию В происходит выделение воды и потеря растворимости. Однако даже отвержденная смола набухает в воде, спирте, формалине и глицерине, что свидетельствует о небольшом числе попе-

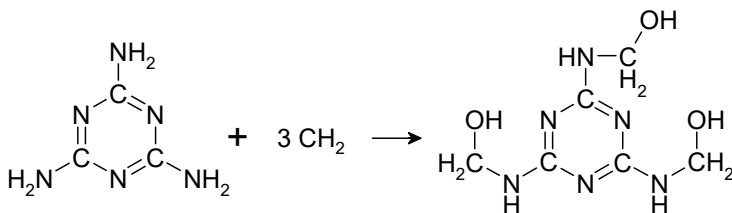


речных связей. В отличие от фенолоальдегидных, мочевиноформальдегидные смолы прозрачны даже при содержании в них 10...15% воды. Вода находится в полимере в диспергированном состоянии и постепенно испаряется из смолы даже при комнатной температуре, в результате чего происходит усадка и растрескивание материалов на основе карбамидных смол. Для устранения этих недостатков в материалы на основе мочевиноформальдегидных олигомеров вводят либо наполнители гидрофильного характера, способные удерживать влагу (например, поливиниловый спирт, крахмал), либо повышающие их прочность (древесная мука, сульфитная целлюлоза и др.).

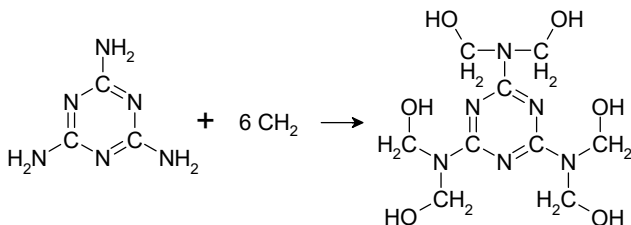
### 6.1.1. Особенности образования и отверждения меламинаформальдегидных смол

Меламинаформальдегидные смолы получают взаимодействием меламина с формальдегидом.

Исследователи исходят из того, что первичным актом взаимодействия исходных компонентов является образование метилольных производных меламина, которых по числу способных к замещению водородов в  $\text{NH}_2$ -группах молекулы меламина может быть 6. Уже при температуре  $40^\circ\text{C}$  происходит энергичное присоединение формальдегида к меламину, ускоряющееся при увеличении температуры. Первые три молекулы формальдегида присоединяются быстро и с выделением тепла.



Следующие метилольные группы присоединяются труднее. При большом избытке формальдегида (около 12 молей) и температуре  $80^\circ\text{C}$  может быть получен гексаметилолмеламин:



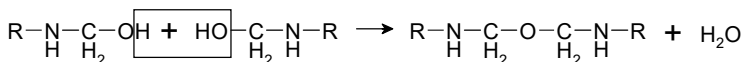
Метилольные производные меламина – кристаллические вещества, не имеющие определенной температуры плавления. Они лучше растворимы в щелочной среде, чем в нейтральной и кислой, в водных растворах наиболее устойчивы при pH = 7...8. Метилолмеламина труднорастворимы в холодной воде и хорошо – в горячей.

Температура не только ускоряет присоединение формальдегида к меламина, но и влияет на растворимость меламина и метилольных производных меламина в воде: до 60°C процесс гетерофазен, поэтому поликонденсацию меламина с формальдегидом ведут при температуре выше 60°C.

При нагревании метилольные производные меламина вступают в конденсацию друг с другом с образованием смолы.

Взаимодействие метилольных производных меламина возможно по нескольким направлениям (подобно метилольным производным карбамида):

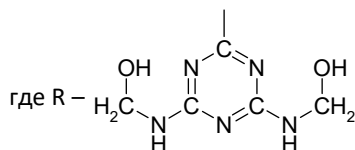
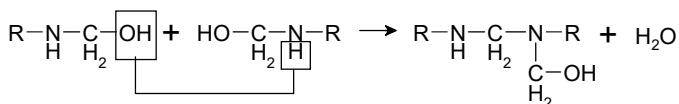
- взаимодействие метилольных групп друг с другом с образованием диметиленэфирных связей:



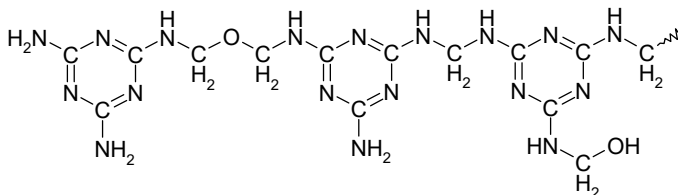
- взаимодействие метилольных групп с первичными аминогруппами с образованием метиленовых связей:



- взаимодействие метилольных групп со вторичными аминогруппами с образованием метиленовых связей:



Строение меламинаформальдегидной смолы можно представить следующим образом:



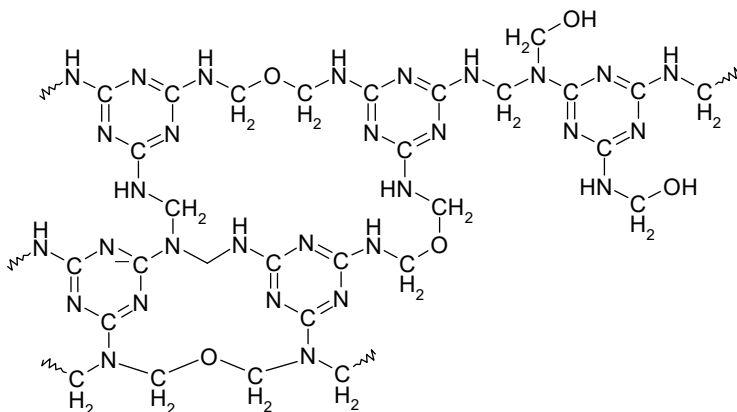
Исследователи утверждают, что триазиновые кольца меламина соединяются в олигомерной цепи преимущественно метилэнэфирными мостиками и реже – метиленовыми. Вследствие большого числа реакционных центров в молекуле меламина меламинаформальдегидные смолы имеют более разветвленное строение, а в отвержденном состоянии содержат более частые сшивки, чем мочевиноформальдегидные. Этим и объясняется их повышенная теплостойкость и водостойкость, твердость, блеск и другие свойства.

Меламинаформальдегидные смолы получают подобно карбамидным как периодическим, так и непрерывным способами при мольном соотношении меламина:формальдегид = 1:2,2...3.

Первую стадию – синтез метилолмеламинов – ведут при pH = 8...8,5 и температуре 70...90°C, а вторую стадию – синтез водорастворимого олигомера – при такой же температуре и pH = 5...6, контролируя процесс по водному числу (как правило, до водного числа 5...10).

Водное число – количество миллиграмм воды, израсходованное на титрование 1 мл реакционного раствора до четкого помутнения.

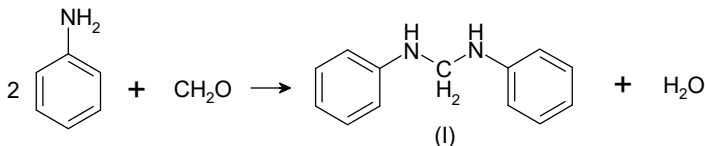
Длительное хранение смолы, снижение pH до 3 (за счет самораспада или добавления катализаторов, описанных ранее для карбонильной смолы), а также повышение температуры (выше 130...150°C) ускоряют отверждение смолы, сопровождающееся образованием продуктов сетчатой структуры, например:


$$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2 + \text{CH}_2\text{O} + \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})-\text{CH}_3$$

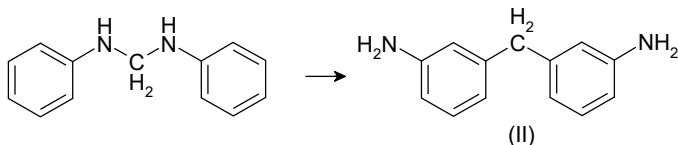
### Особенности взаимодействия анилина с формальдегидом

При взаимодействии анилина с формальдегидом в зависимости от pH среды и соотношения компонентов образуются продукты с различной структурой и различными свойствами. Некоторые продукты взаимодействия олигомерного характера обладают ценным комплексом свойств, а потому представляют практический интерес.

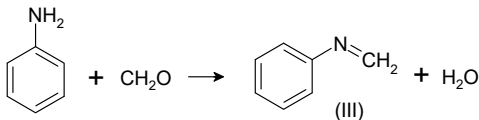
При взаимодействии формальдегида с анилином в слабощелочной, нейтральной и слабокислой средах и соотношении меньше чем 1:1 (при недостатке формальдегида) образуются растворимые (несмолообразные) низкомолекулярные продукты, состоящие из метилendiфениламина (I):



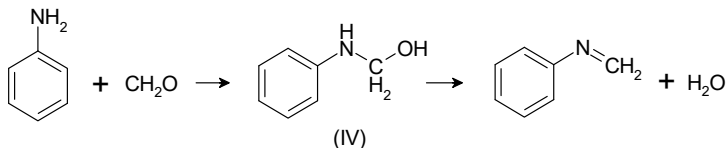
который перегруппировывается в диаминодифенилметан (II):



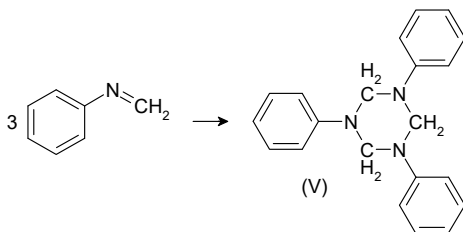
При взаимодействии анилина с формальдегидом в нейтральной, слабокислой и слабощелочной средах и соотношении 1:1 образуется метилениламин (III):



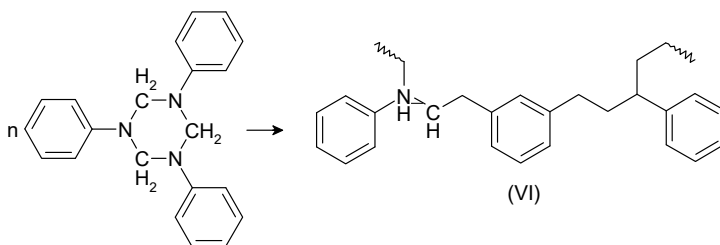
Образование метилениламина, вероятно, происходит через образование метилоланилина (IV):



Метиленанилин, а также метиленанилин в чистом виде не выделены. Получающиеся в результате взаимодействия белый кристаллический порошок с температурой плавления 143°C представляет собой триммер метиленанилина, которому приписывают гетероциклическое строение, известный под названием «ангидроформальдегиданилин» (V):



При нагревании ангидроформальдегиданилина в кислой среде образуется смола желто-красного цвета (VI), являющаяся полимером метиленанилина:

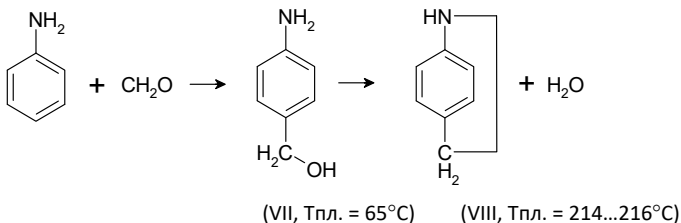


Эта смола имеет температуру каплепадения 75...80°C и хорошо растворяется в смеси спирта с бензолом. Смола напоминает новолачную фенолоальдегидную смолу, но менее полярна, обладает высокими диэлектрическими свойствами и щелочестойкостью. Однако вследствие хрупкости и низкой температуры плавления аниноформальдегидные смолы типа полиметиленанилина практического применения не нашли.

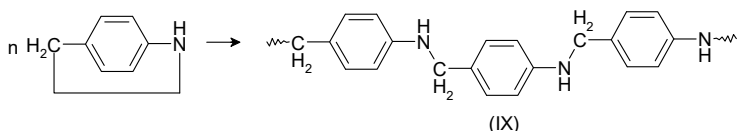
При реакции анилина с избытком формальдегида (около 1,5 моля на 1 моль анилина) в сильноокислой среде ( $\text{pH} < 4$ ) образуются аниноформальдегидные смолы (IX) линейного строения, обладающие высокой температурой размягчения, прочностью и способностью к своеоб-

разному процессу отверждения, напоминающему переход резолов в резиты.

Взаимодействие анилина с формальдегидом в сильноокислой среде происходит через промежуточное образование *п*-аминобензильного спирта (VII), переходящего в ангидроаминобензильный спирт (VIII):

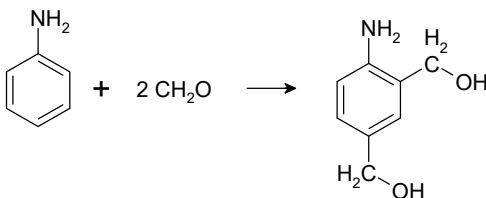


При нагревании ангидроаминобензильный спирт образует линейный полимер (IX) следующей структуры:

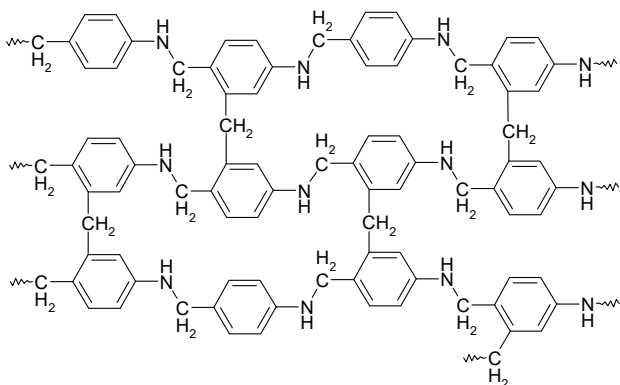


Линейный полимер получается в результате присоединения метиленовых групп к NH-группам, что определяет основную неразветвленную группировку  $-\text{CH}_2-\text{NH}-$  и положение бензольных колец в основной полимерной цепи.

При избытке формальдегида 2 и более моля на 1 моль анилина в сильноокислой среде формальдегид реагирует с водородами бензольного кольца, образуя метиленовые группы не только в *п*-, но и в *о*-положении:

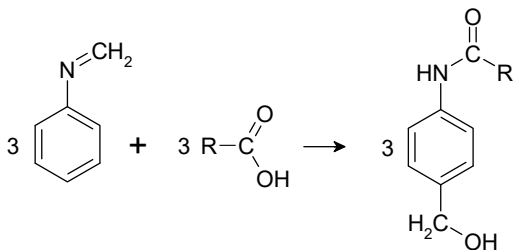


Наличие небольшого количества диметиловых производных приводит к «сшивке» линейных цепей с образованием полимера пространственной структуры:



Эти полимеры неплавки и нерастворимы, способны, однако, размягчаться.

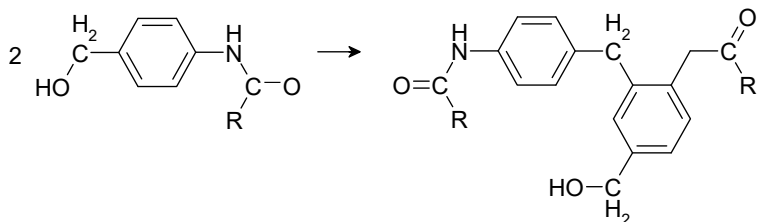
Интересными свойствами обладают аниноформальдегидные смолы, получаемые поликонденсацией с формальдегидом анилидов ненасыщенных и насыщенных кислот. Для практического осуществления процесса можно исходить из ангидроформальдегиданилина (V), который конденсируют с жирными кислотами при 230...240°C, или проводят взаимодействие с жирными кислотами метиленамина (III), что можно представить следующим уравнением:



где R – радикал жирной кислоты.



Метиленанилин присоединяет жирную кислоту по месту амино-группы, а метиленовая группа мигрирует в пара-положение, образуя *п*-метиловольное производное, способное к дальнейшим процессам конденсации по схеме



В результате поликонденсации твердые эластичные и гибкие полимеры способны переходить в неплавкое отвержденное состояние при участии С=С-связей жирных кислот. Эластичность и гибкость смол объясняется введением в их структуру радикалов жирных кислот. Такие смолы отличаются также высокими диэлектрическими свойствами и водостойкостью. Лаки на основе этих смол не нуждаются в пластификаторах, так как наличие радикала жирной кислоты обуславливает «внутреннюю» пластификацию и, как следствие, гибкость и эластичность пленки. Смолы с высоким содержанием жирных кислот растворимы в бензоле, уайт-спирите, дихлорэтано и других неполярных растворителях. Они пригодны в качестве пленкообразующей основы для электроизоляционных лаков, а также в качестве связующего для производства гибких слоистых пластиков электротехнического назначения.

## 6.2. Получение аминокальдегидных смол и полимерных материалов на их основе в лабораторных условиях

**П**олучение аминокальдегидных связующих и пластических масс на их основе

В табл. 60 приведены рецепты для получения аминокальдегидных связующих.

## Методики проведения синтеза смол

Согласно рецептам 1 и 2, формалин загружают в трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, нагревают до 30...35°C, при перемешивании загружают водный раствор уротропина по универсальному индикатору. При достижении значения pH 7,4...7,5 постепенно вводят в раствор карбамид, поддерживая температуру смеси в пределах 30...35°C. После растворения карбамида pH реакционной смеси возрастает. При необходимости поддержания начального значения pH среды в заданных пределах по окончании растворения карбамида добавляют щавелевую кислоту в виде 20%-ного раствора и продолжают реакцию до достижения заданного конечного значения pH среды: 6,8...7,4 – в рецепте 1 и 5,5...6,0 – в рецепте 2. Далее полученный раствор охлаждают до комнатной температуры и применяют для получения пресс-материалов.

Повышение температуры во время конденсации выше 35°C может вызвать экзотермическую реакцию и образование твердых нерастворимых продуктов (гель). Последние также могут образовываться при длительном хранении полученного конденсационного раствора даже при комнатной температуре за счет снижения содержания в нем свободного формальдегида (играет роль стабилизатора) и снижения pH до 5,2...5,5 вследствие протекания реакции Канниццаро и образования кислот.

Связующее для слоистого пластика можно получить по *рецепту 8* согласно следующей методике.

В трехгорлую колбу, снабженную термометром, обратным холодильником и мешалкой, вносят формалин, карбамид и аммиачную воду. Содержимое колбы нагревают на глицериновой бане (или кремнийорганической жидкости № 5) до 110...120°C и кипятят 2 ч. Затем реакционную массу охлаждают до комнатной температуры, определяют pH, значение которого должно быть в пределах 7,3...7,5. Если pH < 7,3, смесь подщелачивают 10%-ным раствором соды и переливают в колбу для перегонки в вакууме. Обезвоживание реакционной массы производят в вакууме 600...700 мм рт. ст. при 50...55°C до отгона 25 мл воды.

Таблица 60. Рецепты для получения аминокальдегидных связующих

Номер рецепта	Амин, моль	Формальдегид, моль	Нейтрализующий агент	Стабилизатор pH среды	Значение pH среды		Температура, °C	
					Начальное	Конечное	Начальная	Конечная
1	Мочевина, 1	1,5	Уротропин (20...30%-ный раствор), 7...9% от мочевины	Щавелевая кислота (15...20%-ный раствор), 0,5...0,8% от мочевины	7,5...8	6,8...7,4	30...35	20
2	Мочевина, 1	1,75	Уротропин (20...30%-ный раствор), 5...7% от мочевины	Щавелевая кислота (20%-ный раствор), 0,5% от мочевины	7,4...8,2	5,5...6,0	30...35	20
3	Меламин, 1	3,0	Едкий натр (NaOH) (10%-ный раствор)	—	7...7,5	—	Кипение (40 мин)	20
4	Мочевина, 1; меламин, 0,2	2,1	Уротропин, 8,5 г	Моноуреид фталевой кислоты, 2 г	8	—	70	20
5	Мочевина, 1; меламин, 0,5	3,0	Уротропин, 13 г	Моноуреид фталевой кислоты, 2,8 г	8	—	70	20
6	Меламин, 1	2,2...3,0	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (10%-ный раствор)	Едкий натр (10%-ный раствор)	8...8,5	5,5...6,5	90...95 (40...60 мин)	70...75 (35...45 мин)
7	Анилин, 1	1,5...2	Соляная кислота (ρ=1,19 г/см <sup>3</sup> )	Едкий натр (25%-ный раствор)	< 4	7	30...40	20
8	Мочевина, 0,5	1,45	NH <sub>4</sub> OH (25%-ный раствор), 7% от мочевины	10%-ный раствор Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	7,0...8,0	7,3...8,0	110...120	20

После охлаждения добавляют 2,5 г натриевой соли хлоруксусной кислоты (получается нейтрализацией хлоруксусной кислоты сухим натром) или хлорацетамида, растворенного в небольшом количестве воды. Раствор фильтруют и оставляют на хранение для дальнейшей обработки. Вязкость раствора должна быть 15...20 спз, содержание сухого остатка – 50...55%.

Сухой остаток определяют при 110°C, в отличие от фенолформальдегидных полимеров, где определение производится при 150°C, так как мочевиноформальдегидные полимеры при более высоких температурах разлагаются.

Согласно *рецепту 3*, в колбу загружают формалин и при перемешивании раствор NaOH до pH = 7...7,5. Затем вводят измельченный меламина, нагревают смесь при кипении 40 мин. Поликонденсацию заканчивают, когда разбавление пробы реакционной смеси равным объемом воды будет вызывать выпадение осадка. Полученный раствор охлаждают и применяют для получения пресс-композиции.

Согласно *рецептам 4 и 5*, в реакционную колбу загружают формалин и при перемешивании добавляют уротропин, доводя pH до 8. Затем загружают измельченную мочевины и меламина и при перемешивании нагревают смесь при 70°C в течение 50...60 мин. Через 30 мин после достижения температуры 70°C в колбу вводят моноуреид фталевой кислоты. По окончании конденсации раствор смолы охлаждают и применяют для получения пресс-композиции.

Моноуреид фталевой кислоты катализирует отверждение смолы лишь при прессовании. Получают моноуреид сплавлением эквимольных количеств фталевого ангидрида и мочевины. Тщательно перемешанную смесь компонентов постепенно (во избежание сублимации ангидрида) нагревают до 140°C и выдерживают при этой температуре до затвердевания.

Согласно *рецепту 6*, в трехгорлую колбу с обратным холодильником и мешалкой загружают формалин и нейтрализуют его 10%-ным раствором Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> до pH = 8...8,5, далее загружают измельченный меламина и при температуре 70°C происходит синтез метилолмеламинов.

Постепенно температуру повышают до 90°C, за счет самораскисления рН среды снижается до 5...6. При этих условиях поликонденсацию ведут с образованием водорастворимого олигомера, контролируя завершенность процесса по водному числу, до водного числа 5...10. Водное число – это количество миллиграмм воды, израсходованное на титрование 1 мл реакционного раствора до помутнения. Полученный раствор смолы охлаждают до 60°C и используют для получения пресс-материалов. Для стабилизации смолы на период ее хранения ее стабилизируют 25%-ным раствором NaOH до 9...9,5.

Согласно *рецепту 7*, в трехгорлую колбу с обратным холодильником и мешалкой загружают анилин, при перемешивании и охлаждении медленно вносят соляную кислоту ( $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ ) в соотношении анилин:HCl = 1:1 (моли). Для снижения теплового эффекта и растворения получившейся соли в колбу вводят воду. После тщательного перемешивания при температуре 30...40°C медленно загружают формалин (1,5 моль  $\text{CH}_2\text{O}$  на 1 моль анилина). После загрузки формалина при перемешивании и температуре 30...40°C реакцию продолжают 60...90 мин. По окончании реакции смолу нейтрализуют 25%-ным раствором NaOH. Смола выделяется в виде дисперсного порошка. Смолу отфильтровывают и тщательно промывают водой от NaCl (до отрицательной реакции на Cl-ионы в помощью  $\text{AgNO}_3$ ). Далее смолу измельчают и сушат при 60...70°C в вакууме (остаточное давление 60...160 мм рт. ст.).

Смолу далее используют для изготовления полимерных материалов.

### **Получение пресс-порошков на основе аминокальдегидных связующих**

Для получения порошкообразных пластмасс можно использовать связующие, полученные по рецептам 1–6 табл. 61.

В состав пресс-порошка входит аминокальдегидная смола, наполнитель, пигменты и красители, смазочные вещества и катализаторы отверждения. Процесс получения пресс-порошков включает следующие стадии:

- подготовка компонентов;
- дозировка компонентов в соответствии с рецептом пресс-материала;
- смешение и пропитка компонентов связующим;
- сушка композиции;
- измельчение, стандартизация материала.

В табл. 61 приведены рецепты для получения пресс-порошков на основе аминокальдегидных связующих.

### **Методика приготовления пресс-порошков**

Все твердые компоненты, входящие в состав пресс-материала, тщательно измельчают в фарфоровой ступке, а связующее доводят разбавлением до заданного содержания сухого остатка. В фарфоровой чашке в соответствии с рецептом смешивают навеску связующего со смазывающим веществом и красителем. Туда же при перемешивании порциями загружают наполнитель до получения однородно пропитанной композиции. Сушку сырой композиции проводят при атмосферном давлении и температуре 75...105°C в течение 2...3 ч до образования хрупкой при охлаждении композиции. Высушенный материал измельчают в фарфоровой ступке и изучают свойства.

### **Анализ пресс-порошка на влажность**

Навеску пресс-порошка 1,0 г помещают в термостат и нагревают в течение 30 мин при 105°C. Потеря в весе не должна быть больше 5%. Расчет влажности  $w$  ведут по формуле

$$w = \frac{(b - a) \cdot 100}{b},$$

где  $a$  – вес порошка после сушки, г;  $b$  – вес порошка до сушки, г.

Таблица 61. Рецепты для получения пресс-порошков из аминокальдегидных связующих

Номер рецепта	Основные компоненты пресс-композиции				
	Связующее	Наполнитель	Смазка	Краситель, пигмент	Другие добавки
1	Конденсационный раствор по рецепту 2, табл. 60, 23 г (30% сухого остатка)	Древесная мука хвойных пород, 5,75 г	Олеиновая кислота, 0,46 г	Краситель красный, 0,23 г	Na-КМЦ, 0,5% от сухого остатка конденсационного раствора
2	Конденсационный раствор по рецепту 2, табл. 60, 23 г (30% сухого остатка)	Древесная мука лиственных пород, 5,75 г	Олеиновая кислота, 0,46 г	Краситель зеленый, 0,23 г	Na-КМЦ, 0,5% от сухого остатка конденсационного раствора
3	Конденсационный раствор по рецепту 2, табл. 60, 23 г (30% сухого остатка)	Пищевая мука, 5,75 г	Олеиновая кислота, 0,46 г	Краситель синий, 0,23 г	Na-КМЦ, 0,5% от сухого остатка конденсационного раствора
4	Конденсационный раствор по рецепту 2, табл. 60, 23 г (30% сухого остатка)	Мука репейника, 5,75 г	Олеиновая кислота, 0,46 г	Краситель оранжевый, 0,23 г	Na-КМЦ, 0,5% от сухого остатка конденсационного раствора
5*	Карбамидная смола по рецептам 4 и 5, табл. 60, 100 вес. ч.	Сульфитная целлюлоза, 65...72 г	Стеарат цинка, 1,0 г	Краситель, 2,0 г	–
6	Конденсационный раствор по рецепту 1, табл. 60, 9,48 г (41,2% сухого остатка)	Слюдяная мука, 6,8 г	ОП-7, 0,5 г; Стеарат кальция, 0,07 г	Краситель, 0,1 г	ПВС – 1,0% от сухого остатка конденсационного раствора
7	Конденсационный раствор по рецепту 1, табл. 60, 9,48 г (41,2% сухого остатка)	Тальк, 6,8 г	ОП-7, 0,5 г; Стеарат кальция, 0,07 г	Краситель, 0,1 г	ПВС – 1,0% от сухого остатка конденсационного раствора
8	Конденсационный раствор по рецепту 1, табл. 60, 9,48 г (41,2% сухого остатка)	Мука репейника, 6,8 г	ОП-7, 0,5 г; Олеиновая кислота, 0,08 г	Краситель, 0,1 г	ПВС – 1,0% от сухого остатка конденсационного раствора

Номер рецепта	Основные компоненты пресскомпозиции				
	Связующее	Наполнитель	Смазка	Краситель, пигмент	Другие добавки
9	Конденсационный раствор по рецепту 1, табл. 60, 9,48 г (41,2% сухого остатка)	Пищевая мука, 6,8 г	ОП-7, 0,5 г; стеарат кальция, 0,07 г	Краситель, 0,1 г	ПВС – 1,0% от сухого остатка конденсационного раствора
10	Конденсационный раствор по рецепту 1, табл. 60, 9,48 г (41,2% сухого остатка)	Мука репейника, 3,4 г; пищевая мука, 3,4 г	ОП-7, 0,5 г; силоксановая жидкость, 0,07 г	Краситель, 0,1 г	ПВС – 1,0% от сухого остатка конденсационного раствора
11	Конденсационный раствор по рецепту 1, табл. 60, 9,48 г (41,2% сухого остатка)	Пищевая мука, 3,4 г; тальк – 3,4 г	ОП-7, 0,5 г; силоксановая жидкость, 0,07 г	Краситель, 0,1 г	ПВС – 1,0% от сухого остатка конденсационного раствора
12	Смола по рецепту 3, табл. 60, 100 г (меламина в смоле)	Сульфитная целлюлоза, 60...75 г	Стеарат цинка, 0,8...1,2 г	Краситель, 0,8...1,2 г	–
13	Смола по рецепту 3, табл. 60, 100 вес. ч. (меламина в смоле)	Слюдяная мука, кварцевая мука или порошкообразный асбест, 120...150 г	Стеарат цинка, 0,8...1,2 г	Краситель, 0,8...1,2 г	–
14	Смола по рецепту 6, табл. 60, 100 г (меламина в смоле)	Асбест порошок., 60 г; сульфитная целлюлоза, 60 вес. ч.	Стеарат цинка, 1,2 г	Краситель, 1,0 г	Кремнийорганическая жидкость, 0,5 г
15	Смола по рецепту 6, табл. 60, 100 г (меламина в смоле)	Тальк, 100 г	Стеарат цинка, 1,0 г	Краситель, 1,0 г	–

*Примечание.* На-КМЦ – натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы; ПВС – поливиниловый спирт; \* – загрузка связующего указана в расчете на сухой остаток.



## **Способность пресс-порошка к переработке**

Из полученной пресс-композиции методом прессования изготавливают таблетки диаметром 50 мм и толщиной 5 мм. Исходя из объема таблетки и плотности материала, определяют навеску пресс-материала. Плотность пресс-материала с мочевиноформальдегидной смолой в качестве связующего и с органическим наполнителем принимают равной 1,35...1,45, а с меламинаформальдегидной смолой – 1,45...1,55 г/см<sup>3</sup>. Прессуют таблетки при 150...160°C и удельном давлении 250...350 кгс/см<sup>2</sup>. Выдержка при прессовании материала из мочевиноформальдегидной смолы составляет 60...90 с на 1 мм толщины образца, а из меламинаформальдегидной смолы – 40...60 с. После смыкания пресс-формы делают одну-две подпрессовки.

Если нет возможности изготовления таблетки или другого образца из пресс-материала прессованием, то в способности к прессованию материала можно убедиться, проверив способность материала к размягчению.

## **Изготовление слоистых пластиков из аминоальдегидных связующих**

Аминоальдегидные связующие используются для получения пластмасс не только с порошкообразными наполнителями, рассмотренными выше, но и с листовыми. Слоистые пластики имеют красивый внешний вид, легко окрашиваются, обладают хорошей прочностью, их можно мыть водой с мылом.

В качестве наполнителей чаще всего используются хлопчатобумажные ткани и бумага, но на основе меламинаформальдегидных и смешанных карбамидомеламинаформальдегидных связующих применяют также стеклянные ткани и березовый шпон, асбестовую ткань.

Слоистые пластики из аминоальдегидных связующих находят широкое применение не только в быту в качестве отделочных материалов для мебели и стен, но и в различных областях техники благодаря их высокой прочности в сочетании с тепло- и дугостойкостью.

В качестве связующих можно использовать олигомеры, полученные по рецептам 4–8 табл. 60. Общие требования, которые должны быть выдержаны на стадии подготовки компонентов по отношению ко всем связующим – содержание сухого остатка – 50...55% и вязкость пропитывающего раствора должна быть 15...20 спз.

### **Определение сухого остатка в связующем**

Навеску связующего 1...2 г помещают во взвешенный бюкс и высушивают при 100°C в термостате до постоянного веса с точностью до второго знака после запятой. Затем бюкс с навеской охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Содержание сухого остатка у рассчитывают по следующей формуле:

$$y = \frac{a \cdot 100}{b},$$

где  $a$  – вес остатка после сушки, г;  $b$  – вес исходного связующего, г.

Что касается подготовки листовых наполнителей, то их нарезают по формату в зависимости от требуемых размеров листа слоистого пластика.

Далее приступают к пропитке наполнителя. В пропитанной бумаге содержание полимера должно быть 48...55%, содержание влаги – 4...5%. Если при однократной пропитке не достигается нужное содержание полимера, то сушку пропитанной бумаги производят при 110°C 10 мин. При повторных пропитках сушку проводят в течение 5 мин. В любом случае после последней пропитки сушку производят при 110°C до достижения требуемой влажности, для чего ведется контроль на отобранном листе бумаги.

Хранить пропитанный материал нужно в закрытых сосудах, если он не будет прессоваться в течение 1 ч после нужного содержания влаги.

Ткань, нарезанную по формату, подобно бумаге пропитывают в пропиточной ванне (фарфоровой чашке) до содержания связующего 50...55% и 4...5% влаги. Сушат ткань вначале при 110°C, а затем снижают температуру до 80°C. В процессе сушки происходит удаление воды, формальдегида и дальнейшая конденсация. Пересушивание пропитанной ткани приводит к потере текучести связующего.

Из пропитанных и высушенных листов наполнителя набирают пакеты. Число листов в пакете определяет толщину листа пластика и выдержку при прессовании. Пакеты из 10 листов бумаги прессуют в течение 45 мин при 125...130°C и удельном давлении 200...250 кг/см<sup>2</sup>. Пакет из 10 листов ткани прессуют в течение 60...90 мин при 125...140°C и удельном давлении 200...250 кг/см<sup>2</sup>. Лист отпрессованного листового пластика охлаждают под давлением до 35°C. При использовании аниноформальдегидных связующих из полимера готовят 50%-ный лаковый раствор в спирте или спиртобензольной смеси (1:1). Лаком пропитывают древесную муку, ткань, бумагу или асбест так же, как описано выше. Прессование пропитанных и высушенных материалов проводят при 180...200°C, давлении 150...400 кг/см<sup>2</sup>, выдержке 1 мин/мм.

Для повышения адгезии между наполнителями и связующими к аминоальдегидным олигомерам добавляют поливинилацетат, поливиниловый спирт, поливинилацетали и других термопластичные полимеры, которые вводят в связующее на стадии его подготовки.

#### **Получение пластических масс из аминоальдегидных связующих с волокнистыми наполнителями**

В качестве связующего для волокнистых пластмасс используют водорастворимый олигомер, полученный при поликонденсации карбамида с формальдегидом при соотношении 1:2 (моли), pH = 7...8 и температуре 92...98°C.

В трехгорлую колбу с обратным холодильником и мешалкой загружают формалин, доводят pH среды добавлением 10%-ного водного раствора едкого натра до 7...8. При перемешивании процесс ведут в течение 2 ч до заданной вязкости. За счет самораскисления pH реакционной массы снижается до 6...7. Полученный раствор охлаждают, выравнивают pH до 8 и используют для пропитки волокнистых наполнителей.

В качестве связующего используют также меламиноформальдегидную смолу, полученную по рецепту 6 табл. 60.

В качестве наполнителя используют хлопковые очесы, волокно нитрон, волокна репейника, стеклянные и асбестовые волокна. Волокна пропитывают связующим при тщательном перемешивании в фарфоро-

вой чашке, сушат так же, как и полимерные композиции с порошкообразными наполнителями. Кроме чистых меламинаформальдегидных смол применяют смолы, модифицированные ди- и триэтаноламином, кремнийорганическими смолами и другими полимерами.

### **Задание**

1. Получить аминокальдегидное связующее по одному из рецептов табл. 60. Рассчитать количество реагентов в соответствии с рецептом исходя из 15 г мочевины.
2. Написать реакции образования первичных продуктов конденсации, дальнейшего их превращения в зависимости от pH среды, реакции отверждения.
3. Изучить свойства полученного связующего и рассчитать количество компонентов для получения полимерной композиции.
4. Получить один из типов пластмасс на основе полученного связующего.
5. Изучить свойства полимерной композиции.



### **6.2.1. Получение клеевых аминокальдегидных смол и клеев на их основе**

#### **Получение аминокальдегидных смол для клеев**

Мочевинаформальдегидные, мочевина-меламинаформальдегидные и меламинаформальдегидные смолы широко используются для изготовления клеев, которые могут быть вязкими (сиропообразными), пастообразными либо твердыми. Клеи применяют как для холодного, так и для горячего склеивания. Отвердитель (катализатор) может способствовать снижению температуры отверждения клея, в результате чего происходит холодное отверждение клея (холодное склеивание). Холодному отверждению клея способствуют добавки 10%-ного раствора щавелевой кислоты, хлористого аммония, трихлоруксусной кислоты, нефтяных сульфокислот, хлористого цинка. Отвердитель вводят в таком количестве, чтобы получить клей с достаточной жизнеспособностью. Жизнеспособность клея уменьшается с увеличением количества отвер-

дителя. Иногда в клей вводят наполнители: древесную муку, стеклянную вату, пищевую муку, крахмал и пр. Наполнители удешевляют клей и уменьшают усадку, хрупкость и растрескивание.

В табл. 62 приведены рецепты для получения аминокальдегидных смол клеевого назначения.

#### **Методики получения клеевых смол**

Получение каждой марки клеевой смолы проводится по своему режиму. Согласно *рецептам 1, 2 и 4*, формалин и едкий натр загружают в трехгорлую колбу с обратным холодильником и мешалкой. Включают мешалку, загружают карбамид и нагревают при 85...90°C (в рецепте 1), при 92...98°C (в рецептах 2 и 4) в течение 2 ч. В процессе реакции pH снижается до 5...6. Полученный раствор охлаждают, взвешивают на технических весах, изучают свойства и используют смолу для приготовления клеевых композиций.

Согласно рецепту 4, в качестве нейтрализующего реагента выступает уротропин. Согласно рецепту 5, после загрузки формалина, карбамида и едкого натра и полного растворения карбамида в предварительно нейтрализованном формалине pH реакционной среды должен составлять 7. После чего, не прекращая перемешивание, реакционную массу в течение 10...15 мин нагревают до кипения. Момент достижения 70°C принимают за начало первой стадии конденсации, которая продолжается 30 мин при спокойном кипении. Перед окончанием первой стадии проверяют pH раствора, который должен равняться 6,2...6,4.

По окончании первой стадии конденсации к спокойно кипящему раствору по каплям добавляют 2,4 мл (0,002 моль) 30%-ной перекиси водорода. Через 15 мин после введения перекиси водорода определяют pH, который должен составлять 4,8...5,2. Спустя 10 мин после этого определяют совместимость смолы. Поликонденсацию считают законченной, когда совместимость составляет 3 при получении 60%-ного клея и 1 при получении 40%-ного клея.

При достижении требуемых показателей pH смолы сразу же доводят до 7,0...7,2 добавлением раствора едкого натра.

Таблица 62. Рецепты аминокальдегидных смол для изготовления клея

Номер рецепта	Амин, моль	Формальдегид (40%-ный), моль	Нейтрализующий агент	Модифицирующие добавки	Значение pH среды		Температура, °C	
					Начальное	Конечное	Начальная	Конечная
1	Мочевина, 1,66	2,66	Едкий натр (40%-ный раствор), 1,0...1,75 вес. ч.	—	7,0...8	6,0...7,0	85...90	20
2	Мочевина, 1,66	2,66	Едкий натр (40%-ный раствор), 0,62...1,5 вес. ч.	—	7,0...8,0	5,5...6,0	92...98	20
3	Мочевина, 1,66	3,6	Аммиачная вода (25%-ный раствор), 11,5 вес. ч.	Диэтиленгликоль, 50 г	4,6...5,2	7,0...8,0	92...98	20
4	Мочевина, 1,66	2,08	Уротропин, 7,5 вес. ч.	—	7,0...8,0	4,6...5,2	92...98	20
5	Мочевина, 1,66	3,55	Едкий натр (40%-ный раствор), 0,2...0,6 вес. ч.; Перекись водорода, 0,002 моль	—	1-я стадия – 7,0; 2-я стадия – 4,8...5,2	1-я стадия – 6,2...6,4; 2-я стадия – 7,0...7,2	1-я стадия от 70°C при кипении 30 мин; 2-я стадия при кипении 15 мин	20
6	Мочевина, 1,66 Меламин, 0,524	4,28	—	—	7,0...8,0	5,5...6,0	85...90	20
7	Мочевина, 1,66 Меламин, 0,397	3,66	Хлорид цинка, 11,25 вес. ч.	—	7,0...8,0	5,5...6,0	85...90	20
8	Меламин, 1	3	—	—	8,5	6,0	85...90	20

Полученная смола представляет собой 36%-ный водный раствор, который концентрируют под вакуумом (для получения 40%-ного клея отгоняют 20 г воды, а для 60%-ного – 85 г воды). Отгонку следует проводить под вакуумом при температуре не выше 60°C.

После концентрирования полученную смолу охлаждают, изучают ее свойства и используют для приготовления клеевых композиций.

Клеевые смолы по рецептам 6–8 получают по методикам, описанным в разделе 6.2, для связующих для пластических масс – по рецептам 4–6 табл. 60.

Клеевую смолу МФ-17 получают по *рецепту 3*. В трехгорлую колбу загружают формалин, нейтрализуют его до pH 4,6...5,2, а затем при перемешивании загружают мочевины. После полного растворения мочевины, не прекращая перемешивание, реакционную массу нагревают до 92...98°C и продолжают поликонденсацию в течение 1 ч. Далее содержимое реактора охлаждают до 25...30°C и нейтрализуют аммиачной водой до pH 7...8. Сушку смолы проводят в вакууме (100...180 мм рт. ст.) до достижения показателя преломления смолы  $n_D = 1,476...1,515$ . Затем в реактор загружают диэтиленгликоль и смесь нагревают до 92...98 °C в течение 30 мин, после чего готовую смолу охлаждают до 25...30°C. Изучают свойства полученной смолы и используют для приготовления клеевых композиций.

### Методы исследования смолы

*Определение совместимости (высаживаемости) смолы.* В пробирку отвешивают 2 г смолы, охлаждают до 20°C и титруют водой до появления стойкого помутнения. При титровании воду добавляют не по каплям, а по 1 мл. Если после добавления 15 мл воды не наблюдается помутнения, совместимость считается неограниченной. Если помутнение наблюдается при добавлении меньшего количества воды, совместимость рассчитывают по формуле

$$S = \frac{\text{вода, мл}}{\text{смола, г}}.$$

*Жизнеспособность при 80°C.* На часовое стекло отвешивают (на технических весах) 5 г смолы. Навеску выдерживают в термостате при

80...82°C, перемешивая смолу через каждые 15 мин. Жизнеспособность рассматривают как время до момента гелеобразования смолы.

*Время отверждения смолы.* На часовое стекло отweighивают 5 г смолы и при перемешивании к смоле добавляют 0,5 мл 10%-ного водного раствора хлорида аммония (NH<sub>4</sub>Cl). Смесь выдерживают при комнатной температуре, перемешивая через каждые 5 мин. За время отверждения принимают время в минутах от момента добавления раствора хлорида аммония до момента гелеобразования.

*Определение pH смолы.* pH смолы определяют с помощью универсального индикатора с колориметрической шкалой.

*Вязкость смолы.* Вязкость смолы определяют с помощью вискозиметра.

*Плотность смолы.* Плотность смолы определяют с помощью ареометра.

### **Получение клеев из аминоальдегидных смол**

В табл. 63 приведены рецепты для приготовления клеев из аминоальдегидных смол.

#### **Методики приготовления клея и склеивания**

Приготовление клеевой композиции начинают с подготовки компонентов. Смола должна быть проанализирована и доведена до заданных параметров (по вязкости, плотности, сухому остатку). Наполнители и отвердители, применяющиеся в твердом виде, тщательно измельчают, при необходимости готовят соответствующие растворы. После подготовки компоненты дозируют в соответствии с рецептом и тщательно смешивают в фарфоровой чашке смолу с наполнителем. В последнюю очередь добавляют в композицию отвердитель. При необходимости композицию разбавляют водой. Склеиваемые образцы размером 40х10 из древесины с влажностью 6...12% зачищают наждачной шкуркой, обезжиривают спиртом, ацетоном или бензином и высушивают. На склеиваемые поверхности клей наносят сплошным равномерным слоем кисточкой или шпателем, соединяют склеиваемые поверхности внахлест и склеивают по указанному для каждого клея режиму (см. табл. 63).



Таблица 63. Рецепты для приготовления клеев из аминокальдегидных смол и условия отверждения клея

Основные компоненты	Рецепт 1	Рецепт 2	Рецепт 3	Рецепт 4	Рецепт 5
Клеевая смола	Смола по рецепту 5, табл. 62 (60%-ная), 100 вес. ч.	Смола по рецепту 5, табл. 62 (40%-ная), 100 вес. ч.	Смола по рецепту 3, табл. 83, 100 вес. ч.	Смола по рецепту 1 или 2, табл. 83, 100 вес. ч.	Смола по рецепту 4, 6 или 7, табл. 83, 100 вес. ч.
Отвердитель	20%-ный раствор $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 10 г	20%-ный раствор $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 10 г	10%-ный раствор щавелевой кислоты, 5...28 вес. ч.	Твердый $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 4 г; уротропин, 0,4 г	Твердый $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 1...2 г
Наполнитель	Ржаная мука, 5 г	Ржаная мука, 30 г	Древесная мука, 3 вес. ч.	Мука или крахмал, 0...15 г	Древесная мука, крахмал, мука, 30...50 вес. ч.
Температура отверждения, °C	Холодная – 20°C; горячая – 95°C	Горячая – 95°C	Холодная – 20°C; горячая – 75...95°C	Холодная – 20°C	Холодная – 20°C; горячая – 90...95°C
Давление при склеивании, кг/см <sup>2</sup>	При 20°C – 3...8; при 95°C – 8...20	8...20	8	8	5...8
Жизнеспособность клея, ч	0,5	До 2	3...5	0,5...1	3...5

## Задание

1. Получить смолу по одному из рецептов (см. табл. 62).
2. Изучить свойства полученной смолы.
3. Приготовить клеевую композицию.
4. Осуществить склеивание предварительно подготовленных образцов.
5. Написать химические реакции, протекающие на стадиях получения смолы и при отверждении клея.
6. Сравнить прочность образцов, склеенных разными клеями, а также одной клеевой композиции при холодном и горячем режимах отверждения.



### **Получение прозрачных аминокальдегидных смол и литых изделий из них**

В табл. 64 приведены рецепты для получения аминокальдегидных смол, пригодных для литых изделий.

#### **Методики получения смол и литых изделий**

Согласно *рецепту 1*, в трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой и термометром, загружают формалин (расчетное количество), добавляют при перемешивании нейтрализующий агент, доводя pH до заданного значения (7,5...8), затем загружают измельченную мочевины, не прекращая перемешивания, нагревают смесь до 80°C и выдерживают 2 ч. Далее охлаждают смесь до 60°C и отгоняют воду при 60...70°C и остаточном давлении 100...120 мм рт. ст. до получения вязкого сиропа.

Для получения литого изделия к охлажденной смоле добавляют ледяную уксусную кислоту и после перемешивания отверждают в стеклянной пробирке, фарфоровом тигле или металлической форме.

Согласно *рецепту 2*, процесс также начинают с загрузки в трехгорлую колбу формалина, но после доведения pH среды нейтрализующим агентом до 7,6...7,8 реакционную массу нагревают на кипящей водяной бане в течение 30 мин. В случае выпадения хлопьев гидроокиси железа (что происходит, если формалин содержит железо), раствор в горячем состоянии фильтруют через складчатый фильтр. К фильтрату прибавляют половину расчетного количества карбамида и нагревают смесь 30 мин. Затем в колбу приливают 30 мл этанола или метанола, вносят вторую часть карбамида и смесь нагревают до тех пор, пока значение pH смеси не станет равным

5,0...4,6. Это происходит обычно через 3...4 ч после введения карбамида и начала нагревания.

Продукт конденсации должен иметь вид прозрачного жидкого сиропа. Продукт конденсации может быть мутным от присутствия не растворяющегося в воде метиленкарбамида, который может образоваться, если среда стала слабокислой. В этом случае раствор следует профильтровать в горячем состоянии через складчатый фильтр или через вату. Профильтрованный продукт конденсации упаривают при 70...80°C и давлении 50...70 мм рт. ст. или при нормальном давлении и 105...110°C в фарфоровой чашке на асбестовой сетке при энергичном перемешивании до консистенции вязкого сиропа.

Упаренный продукт заливают в стеклянные или фторопластовые пробирки, фарфоровые тигли и нагревают на водяной бане или термостате вначале при 40...45°C в течение 2...5 ч, а затем повышают температуру до 50...55°C и поддерживают ее до конца отверждения. Нагревание заканчивают, когда образцы станут совершенно твердыми и будут легко отставать от стенок формы.

Получается бесцветный прозрачный стеклообразный продукт. Для получения окрашенных изделий в продукт конденсации перед упариванием вводят краситель, растворенный в воде, а также стойкий к агрессивным средам (формальдегиду и муравьиной кислоте) и нагревают до температуры выше 100°C.

Согласно *рецепту 3*, в реакционную колбу прибора для поликонденсации загружают формалин и добавляют при перемешивании 10%-ный раствор едкого натра до  $\text{pH} = 7,5$ , а затем загружают измельченный меламина. Смесь при перемешивании и кипении выдерживают в течение 40 мин, охлаждают до 70°C и отгоняют воду при 60...70°C и остаточном давлении 100...120 мм рт. ст. до получения сиропообразного продукта. К полученной смоле добавляют глицерин и после перемешивания отверждают в пробирках, постепенно нагревая до 150°C.

Получение смолы согласно *рецепту 4*, описанному в разделе 6.2 (для рецепта 7, табл. 60). Полученная аниноформальдегидная смола представляет собой твердый порошкообразный продукт. Для получения литых изделий смолу нагревают до 150...160°C и для повышения текучести смолы под давлением 300...400 кг/см<sup>2</sup> заполняют пресс-форму. Съем изделий производится после охлаждения пресс-формы до 80...85°C.

Получение литой аниноформальдегидной смолы возможно также по *рецепту 5* через ангидроформальдегинанилин по следующей методике. В широкогорлую склянку емкостью 200 мл с притертой пробкой загружают 23 г свежеперегнанного анилина и 22,5 г 40%-ного формалина. Содержимое склянки взбалтывают при комнатной температуре 1,5...2 ч. При этом жидкая смесь превращается в белый аморфный порошок.

Таблица 64. Рецепты аминформальдегидных смол для литых изделий

Номер рецепта	Амин, моль	Формальдегид, моль	Нейтрализующий агент	Модифицирующие добавки	Значение pH среды		Температура, °C	
					Начальное	Конечное	Начальная	Конечная
1	Мочевина, 1,0	2,0	10%-ный раствор едкого натра	Катализатор отверждения – ледяная уксусная кислота, 3% от мочевины	7,5...8	–	80 (в течение 2 ч)	60
2	Мочевина, 1,0	2,7	25%-ный раствор аммиака	–	7,6...7,8	5,0...5,4	Кипящая водяная баня (30 мин)	60...70
3	Меламин, 1,0	3,0	10%-ный раствор едкого натра	Глицерин, 20 г	7,5	–	Кипящая водяная баня (40 мин)	60...70
4	Анилин, 1,0	1,5	Соляная кислота (конц. раствор), 1,0 моль	Нейтрализуют HCl – 25%-ный раствор NaOH	< 3	7	30...40 (1...1,5 ч)	–
5	Анилин, 23 г	40%-ный раствор, 22,5 г	Уксусная кислота (80%-ная), 4 мл	–	7...8	< 7	Комнатная температура, 1,5...2 ч	130...140 (2...3 ч)

Порошок переносят в фарфоровую чашку и несколько раз промывают декантацией водой и метиловым спиртом. Порошок отжимают и переносят в фарфоровую чашку 100 мл. К еще влажному порошку прибавляют 4 мл уксусной кислоты и слегка подогревают чашку на асбестовой сетке, постепенно повышая температуру до 130...140°C (реакция экзотермична, может произойти вспенивание массы!). После 10...20 мин нагревания смесь сплавляется и окрашивается в желтый или оранжевый цвет. После сплавления получается совершенно прозрачный полимер, обладающий, однако, недостаточной твердостью. Для увеличения твердости и повышения температуры плавления полимера его дополнительно нагревают при той же температуре (130...140°C) в течение 2...3 ч. Затем массу выливают на лист жести или в форму и охлаждают.

### Задание

1. Получить смолу для литых изделий по одному из рецептов (см. табл. 64).
2. Получить литое изделие, проведя отверждение смолы.
3. Изучить свойства литого изделия (растворимость, теплостойкость, прочность, температура размягчения).
4. Написать реакции образования смолы и ее отверждение.



### *Получение пенообразующих аминоальдегидных смол и пенопластов на их основе*

#### **Получение аминоальдегидных смол для пенопластов**

На основе мочевино- и меламинаформальдегидных смол изготавливают пенопласты – легкие тепло- и звукоизоляционные пористые материалы. Понижение хрупкости таких материалов достигается введением глицерина или гликолей в смесь мочевины и формальдегида. Для придания негорючести в пенообразующую композицию добавляют од-  
нозамещенный фосфат аммония –  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ .

Процесс получения пенопластов состоит из следующих стадий:

- получение раствора аминоальдегидной смолы;
- получение пенообразующего раствора;
- получение пенообразующей композиции на основе аминоальдегидной смолы;
- сушка и отверждение пенопласта.

В табл. 65 приведены рецепты аминоальдегидных смол для пенопластов.

#### **Методики получения аминоальдегидных смол для пенопластов**

Согласно *рецептам 1 и 2*, в трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, термометром и мешалкой, загружают формалин, нейтрализуют его 1 н. раствором едкого натра до  $\text{pH} = 5,8 \dots 6,0$ . При перемешивании загружают в колбу мочевины и глицерин.

Смесь нагревают при  $90 \dots 95^\circ\text{C}$  в течение примерно 3 ч до тех пор, пока не будет достигнуто совмещение пробы, оцениваемое показателем 1,5 (совместимость определяют по методике, описанной в разделе 6.2). После этого содержимое колбы немедленно нейтрализуют 0,1 н. раствором едкого натра. Полученный раствор, представляющий собой вязкую жидкость желтоватого цвета, используют далее для приготовления пенообразующей композиции.

Согласно *рецепту 3*, после растворения карбамида реакционную смесь нагревают на водяной бане (в воду добавляют поваренную соль) до закипания, после чего приливают 10%-ный раствор муравьиной кислоты до  $\text{pH} = 4,5 \dots 5,5$ . Конденсацию продолжают до вязкости реакционной смеси (при  $20^\circ\text{C}$ ) 25...30 спз, после чего ее нейтрализуют 10%-ным водным раствором едкого натра до  $\text{pH} = 6,8 \dots 7,0$ , охлаждают до  $25 \dots 30^\circ\text{C}$ , разбавляют водой до содержания в растворе 27...32% продуктов поликонденсации и используют для вспенивания.

Согласно *рецепту 4*, в реакционную колбу загружают формалин и при перемешивании по каплям добавляют 10%-ный раствор едкого натра до  $\text{pH} = 7,5 \dots 8,0$ , а затем измельченную мочевины и глицерин. Содержимое колбы нагревают до кипения на воздушной бане в течение 15 мин ( $97 \dots 98^\circ\text{C}$ ).

Таблица 65. Рецепты аминокальдегидных смол для пенопластов

Номер рецепта	Амин, г	Формальдегид	Нейтрализующий агент	Модифицирующие и другие добавки	Значение pH среды		Температура, °C	
					Начальное	Конечное	Начальная	Конечная
1	Мочевина, 30	83 мл (36%-ный, $\rho = 1,139 \text{ г/см}^3$ )	0,1 н. раствор едкого натра	Глицерин, 2,5 г	5,8...6,0	7,0	90...95 (3 ч)	20
2	Мочевина, 30	72,2 г (40%-ный)	0,1 н. раствор едкого натра	Глицерин, 2,5 г	5,8...8,0	7,0	90...95	20
3	Мочевина, 15	40 г (37%-ный)	10%-ный раствор едкого натра	Глицерин, 1,5 г	4,5...5,5	6,8...7,0	Кипение реакционной смеси	25...30
4	Мочевина, 60	60 г (30%-ный)	10%-ный раствор едкого натра	Глицерин, 20...50% от мочевины	7,5...8,0	4,5...5,0	97...98 (60...70 мин)	20
5	Меламин, 126	90 г (30%-ный)	10%-ный раствор едкого натра	Глицерин, 20...50% от меламина	8,0...8,5	7,0	90...95 (40 мин)	20

При этом образуется желтоватый сироп. Добавляют в него по каплям 10%-ный раствор муравьиной кислоты до  $\text{pH} = 4,5 \dots 5,0$  и выдерживают реакционную массу при температуре кипения до тех пор, пока не обнаруживается помутнение пробы смолы, охлажденной до  $20^\circ\text{C}$ , при разбавлении пятикратным количеством воды. Затем в колбу добавляют рассчитанное количество 50%-ного раствора мочевины и смесь нагревают еще несколько минут, пока не обнаруживается помутнение охлажденной до  $20^\circ\text{C}$  пробы при добавлении полуторакратного количества воды (увеличение длительности конденсации ухудшает вспенивание, при недостаточной длительности конденсации получается трудно затвердевающая пена, которая легко коагулирует). По окончании конденсации реакционную смесь немедленно нейтрализуют раствором едкого натра до  $\text{pH} = 7,0$ , охлаждают до  $30 \dots 35^\circ\text{C}$  и сливают в сборник.

Согласно рецепту 5, в реакционную колбу загружают формалин и при перемешивании вводят по каплям 10%-ный раствор едкого натра до  $\text{pH} = 8 \dots 8,5$ . Затем загружают глицерин и измельченный меламина. При перемешивании смесь нагревают при  $90 \dots 95^\circ\text{C}$  40 мин. Полученный раствор смолы используют далее для приготовления пенопласта.

## Получение пенообразующих композиций и пенопластов на основе аминокальдегидных смол

Для приготовления пенообразующих композиций из аминокальдегидных смол в качестве вспенивателя используют концентрированный раствор по одному из рецептов:

Основные компоненты	Рецепт 1	Рецепт 2	Рецепт 3
Некаль, г	34,2	8,0	4,0
Резорцин, г	3,0	1,3	0,8
Фосфорная кислота, г	16,5 (100%-ная)	7,2 (60%-ная)	4,5
Вода дистиллированная, г	46,3	18,0	26,0

Компоненты тщательно перемешивают в течение 10 мин до образования однородного раствора. Перед использованием пенообразователя концентрированный раствор смешивают с заранее приготовленным 5%-ным раствором щавелевой кислоты и дистиллированной водой. При этом на 10 вес. ч. концентрированного раствора пенообразо-



вателя берут 33 вес. ч. 5%-ного раствора щавелевой кислоты и 125 вес. ч. дистиллированной воды.

Некаль (дибутилнафталинсульфоокислый натрий), натриевые соли сульфокислот, контакт Петрова – пенообразователи, резорцин – стабилизатор пены, фосфорная кислота – катализатор отверждения и одновременно придает огнестойкость.

Кроме приведенного выше состава концентрированного вспенивателя, для приготовления пенопластов из аминокальдегидных смол возможно применение других вспенивателей. Введение в состав пенообразующих композиций наполнителей дает возможность повысить прочность пенопластов. В табл. 66 приведены рецепты композиций для получения пенопластов из аминокальдегидных смол.

#### **Методика приготовления пенообразующих композиций и пенопластов из аминокальдегидных смол**

Для приготовления пенообразующей композиции в фарфоровый стакан загружают 5 мл (согласно рецептам 8 и 9, табл. 66) пенообразователя и интенсивно взбивают при помощи мешалки или шпателя пену. Не прекращая перемешивания, к хорошо взбитой пене прибавляют 50 мл полученного ранее раствора смолы и продолжают взбивать содержимое стакана до образования однородной устойчивой пены. Затем пену переносят в картонную, бумажную или металлическую форму, фарфоровый тигель. Наполнив форму до краев, оставляют ее на несколько дней при комнатной температуре до отверждения. При получении пенообразующих композиций по рецептам 5–7 пену после переноса композиции в форму отверждают при комнатной температуре в течение 1,5 ч. После отверждения смолы пенопласт вынимают из формы и сушат при 40...60°C несколько суток.

Пенообразующие композиции, содержащие в качестве вспенивателя смесь алюминиевой пудры и соляной кислоты (как в рецепте 1), очень быстро вспениваются и отверждаются, поэтому композицию целесообразно сразу приготовить в форме (фарфоровом тигле). Композиции, приготовленные согласно рецептам 2–4, вместе с формой постепенно нагревают до 60...80°C и выдерживают до полного отверждения пенопласта.

Таблица 66. Рецепты для приготовления пенопластов из аминокальдегидных смол

Номер рецепта	Аминокальдегидная смола, г	Вспениватель	Отвердитель	Наполнитель, г	Модифицирующие добавки, г
1	Раствор смолы (рецепты 1, 2 табл. 65, содержание сухого остатка 53,6%), 14	Алюминиевая пудра, 0,2 г; соляная кислота (конц.), 0,4 мл	Муравьиная кислота, до pH = 3...4	Пищевая мука, 2,5	ОП-10, 0,5
2	Раствор смолы (рецепты 1, 2 табл. 65, содержание сухого остатка 53,6%), 14	Карбамид, 4,8 г; фосфорная кислота, 4,8 г	Соляная кислота (конц.), 4 мл	Техническая целлюлоза, 2,5	Резорцин, 0,07
3	Раствор смолы (рецепты 1, 2 табл. 65, содержание сухого остатка 53,6%), 14	Конц. раствор по рецепту 1, 3 г	Муравьиная кислота, до pH = 3...4	—	—
4	Раствор смолы (рецепты 1, 2 табл. 65, содержание сухого остатка 53,6%), 14	Бикарбонат аммония, 4,2 г	Муравьиная кислота, до pH = 3...4	—	—
5	Раствор смолы (рецепты 4, 5 табл. 65, содержание сухого остатка 48,2%), 20	Конц. раствор по рецепту 1, 4,8 г	Фосфорная кислота, 1,8 г	Пищевая мука, 2,0	—
6	Раствор смолы (рецепты 4, 5 табл. 65, содержание сухого остатка 48,2%), 20	Бикарбонат аммония, 5,0 г	Фосфорная кислота, 1,8 г	—	—
7	Раствор смолы (рецепты 3 табл. 65, содержание сухого остатка 55,4%), 10	Концентрированный пенообразователь по рецепту 1, 4,5 г	Фосфорная кислота, до pH = 2	Стекловолокно, 1,6	—
8	Раствор смолы (рецепты 4, 5 табл. 65), 50 мл	Концентрированный пенообразователь по рецепту 2, 5 мл	—	—	—
9	Раствор смолы (рецепты 2, 5 табл. 65), 50 мл	Концентрированный пенообразователь по рецепту 3, 5 мл			

## Задание

1. Получить пенообразующую аминокальдегидную смолу по одному из рецептов.
2. Получить серию (2...3) пенообразующих композиций из полученной смолы по выбранным рецептам и пенопласты на их основе.
3. Сравнить полученные пенопласты по прочности, количеству и типу пор.
4. Написать химические реакции, протекающие на всех стадиях проведенных процессов.



### **Получение аминокальдегидных смол для лаков и лаковых композиций на их основе**

#### **Получение аминокальдегидных смол для лаков**

В табл. 67 приведены рецепты для получения аминокальдегидных смол для лаков.

##### **Методики получения лаковых аминокальдегидных смол**

Согласно рецепту 2, в трехгорлую колбу с обратным холодильником, мешалкой, термометром и ловушкой Дина – Старка (рис. 4) наливают формалин, доводят его 10%-ным раствором едкого натра до  $\text{pH} = 7...8$ , нагревают смесь до  $50^\circ\text{C}$  и при непрерывном перемешивании пятью порциями вносят хорошо измельченную мочевины. Реакционную смесь в течение 10 мин нагревают до  $70^\circ\text{C}$  и вводят в колбу бутанол, в котором растворен фталевый ангидрид.

При перемешивании смесь в течение 0,5 ч нагревают до кипения и выдерживают при кипении до расслоения на два слоя: верхний – смоляной и нижний – водный. Массу охлаждают в течение получаса и затем при помощи вакуум-насоса отделяют водный слой от смоляного (стеклянную трубку, соединяют с водоструйным насосом резиновым шлангом; конец трубки погружают в водный слой. При удалении воды следует следить за тем, чтобы содержимое колбы не перемешивалось. Возможно отделение водного слоя от смоляного осуществить также с помощью делительной воронки). Далее в колбу вливают теплую дистиллированную воду ( $50^\circ\text{C}$ ) в объеме в два раза больше, чем объем загруженного бутанола. Смесь перемешивают и оставляют до четкого расслоения. После расслоения водный слой отделяют

от смоляного (как описано выше), а смолу промывают еще 3 раза. Промытую смолу обезвоживают под вакуумом при повышенной температуре (не выше 70°C) до тех пор, пока отгоняемая фракция не станет прозрачной (вначале отгоняется мутный азеотроп «бутанол – вода») и не будет достигнута 50%-ная концентрация модифицированной смолы в бутаноле.

Согласно *рецепту 1*, процесс ведут аналогично описанной для рецепта 2 методике, проводя сушку промытой смолы при 60°C и остаточном давлении 40...80 мм рт. ст. Полноту отгонки воды контролируют по количественной пробе (проба не должна мутнеть при смешивании ее с ксилолом) и затем отгоняют бутанол при 80...90°C и остаточном давлении 40...80 мм рт. ст. до вязкости продукта на воронке ВЗ-4, равной 40...50 с.

Согласно *рецептам 3 и 5*, в реакционную колбу реагенты загружают в такой последовательности: заливают формалин, включают мешалку, порциями загружают измельченную мочевины и после ее полного растворения по каплям подачей 10%-ного раствора едкого натра доводят pH реакционной смеси до 7...8. Не прекращая перемешивание, в колбу заливают бутанол (в десятикратном количестве от загруженной мочевины), постепенно нагревают смесь до кипения и далее до 117...120°C, выдерживают смесь при кипении около 7 ч. Во время кипения вместе с бутанолом в ловушку Дина – Старка отгоняется вода. В ловушке спирт отделяется и стекает назад в реакционную колбу, а воду периодически сливают через нижний край ловушки. Прекращение отгонки воды из колбы является признаком окончания реакции, после чего нагревание продолжают еще 0,5...1 ч.

Если в колбу выпал осадок или раствор стал мутным от образовавшегося метиленкарбамида, то необходимо профильтровать жидкость в горячем виде через складчатый фильтр.

Из профильтрованного раствора отгоняют основное количество бутанола, затем концентрат переносят в фарфоровую чашку и отгоняют остатки бутанола при постоянном перемешивании и осторожным нагреванием. Затем температуру поднимают до 130°C и поддерживают ее до образования прозрачной смолообразной массы.

Таблица 67. Рецепты для получения аминокормальдегидных смол для лаков

Номер рецепта	Амин	Формальдегид	Нейтрализующий агент	Бутанол	Модифицирующие добавки	Температура поликонденсации, °С
1	Мочевина, 0,24 моль	0,64 моль	8...10%-ный раствор едкого натра, до pH = 7...8	77,1 мл (66,4 г)	Фталевый ангидрид, 0,36 г	Кипение реакционной смеси
2	Мочевина, 0,5 моль	1,1 моль (36%-ный раствор)	10%-ный раствор едкого натра, до pH = 7,5...8	160 мл (130 г)	Фталевый ангидрид, 0,7 г	Кипение реакционной смеси (92...96°C)
3	Мочевина, 0,25 моль	2,0 моль (160 г формалина)	10%-ный раствор едкого натра, до pH = 7...8	10-кратное количество от мочевины (150 г)	–	От 90°C (начало кипения) постепенно до 117...120°C до конца реакции ( $\approx$ 7 ч)
4	Меламин, 50 г (0,398 моль)	36%-ный раствор, 3,1 моль (260 мл)	10%-ный раствор едкого натра, до pH = 8...8,5	370 мл (300 г)	–	Кипение реакционной смеси (92...96°C)
5	Мочевина, 0,25 моль	В виде формалина, 2 моль	10%-ный раствор едкого натра, до pH = 8	150 г	–	От 90 до 117...120°C ( $\approx$ 7 ч)
6	Мочевина, 13,7 г	Формалин (37%-ный), 50,5 г	Аммиак (25%-ный), 1,5 г, до pH = 7...8	34 г	Фталевый ангидрид, 0,3 г	90

Полученный продукт используют для приготовления лаков и эмалей.

Согласно *рецепту 4*, в круглодонную трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, механической мешалкой и термометром, вливают формалин и нагревают колбу на водяной бане до 60...80°C. После этого к раствору при перемешивании добавляют по каплям 10%-ный раствор едкого натра до достижения pH = 8...8,5. Не прекращая перемешивания, порциями в колбу вносят расчетное количество меламина, нагревают содержимое колбы до 70°C и поддерживают эту температуру до полного растворения меламина. Через 10 мин после растворения меламина при 70°C и перемешивании в колбу порциями вносят бутанол, предварительно подкисленный до pH = 5 фосфорной кислотой. Затем смесь нагревают до температуры кипения (около 92...96°C) и выдерживают при этой температуре до разделения на два слоя: верхний – смоляной и нижний – водный. Признаком расслоения является помутнение реакционной массы. Когда масса расслоится, обогрев прекращают и смесь оставляют для охлаждения и окончательного разделения. Водный слой отделяют от смоляного с помощью вакуум-насоса (так же, как описано в методике для рецепта 2). Затем в колбу вливают воду (в количестве, равном загруженному бутанолу), нагретую до 50°C, энергично перемешивают содержимое колбы для лучшей промывки раствора смолы в бутаноле, после чего мешалку выключают и вновь оставляют смесь для расслоения на смоляной и водный слой. Нижний слой отделяют от смоляного, а раствор смолы промывают еще дважды.

Промытый бутанольный раствор меламиноформальдегидной смолы, модифицированной бутанолом, обезвоживают под вакуумом. Отгонку под вакуумом проводят на водяной бане (рис. 15) при температуре, не превышающей 70°C, до тех пор, пока не начнет отгоняться прозрачный дистиллят. На первой стадии отгонки получают мутный дистиллят, содержащий воду (азеотроп «бутанол – вода»). Образование прозрачного дистиллята, можно сказать, критерий обезвоживания смолы. Дистиллят может быть испытан на содержание воды с помощью

ксилольной пробы (как описано в методике для рецепта 1). После обезвоживания смолы отгонку продолжают до удаления из раствора избытка бутанола до заданной концентрации смолы.

Полученный раствор смолы в бутаноле оставляют на несколько дней, после чего декантируют. Декантацию применяют для удаления незначительных количеств нерастворимых примесей (например, минеральных солей). Раствор можно также очистить фильтрованием на вакуум-фильтре или центрифугированием.

Полученный раствор смолы используют для приготовления лаков и эмалей.

### **Получение лаков и эмалей из модифицированных аминокальдегидных смол**

Модифицированные мочевино- и аминокальдегидные смолы пригодны для изготовления лаков горячей и холодной (воздушной) сушки, эмалей и пропиточных растворов для получения слоистых пластиков с повышенной водостойкостью и эластичностью. Покрытия из таких смол обладают большой твердостью, хорошим глянцем, эластичностью, бензо- и маслостойкостью, красивым внешним видом. На поверхность изделий лаки и эмали наносят распылением, окунанием, поливом или кистью.

Модифицированные мочевино- и меламинаформальдегидные смолы применяются для изготовления изоляционных лаков и цветных эмалей.

Совмещением бутанольного раствора мочевино- и меламинаформальдегидных смол, модифицированных бутанолом, с растворами полиэпоксидов, полиэфиров и полиамидов или путем пластификации соответствующими пластификаторами можно получить высококачественные лаковые пленки, характеризующиеся стойкостью к действию света и воды и хорошими механическими свойствами. Для пластификации смол можно применять тунговое и льняное полимеризованное масло. Наиболее целесообразно использовать невысыхающие глифталевые смолы, из которых лучшими являются смолы, модифицированные насыщенными высшими жирными кислотами. Глифталевый пластификатор, модифицированный касторовым маслом, также обладает хорошими свойствами и находит

широкое применение. Цвет лака зависит от окраски пластификатора, так как лаковые аминоальдегидные смолы бесцветны.

Термореактивные лаки высыхают в результате реакций поликонденсации или полимеризации, протекающих под действием катализаторов (например, кислот), инициаторов или тепла.

Для отверждения лаков горячей сушки требуется нагревание до температуры 160°C и выдержка в течение 40...60 мин.

Лаки воздушной сушки (отверждение происходит без нагревания) должны содержать катализаторы, например спиртовые растворы соляной и фосфорной кислот, сложные эфиры неорганических кислот и спиртов, имеющих в цепи не менее четырех атомов углерода.

В том случае, если лак не имеет требуемой консистенции или его нанесение затруднительно (следы кисти на поверхности, пузыри), следует разбавить его смесью такого состава: бутанол – 25 вес. ч., толуол – 50 вес. ч., ксилол – 25 вес. ч. Разбавление производят постепенно, контролируя свойства лака после введения каждой порции разбавителя (вязкость по воронке с соплом № 4 равна 20...60 с в зависимости от предполагаемого метода нанесения).

Методику получения аминоальдегидных лаков рассмотрим на примере меламинавого лака.

#### **Методики получения аминоальдегидных лаков**

##### *Получение меламинавого лака*

В химический стакан емкостью 50 мл помещают 15 г глифталевой смолы, модифицированной касторовым маслом (см. раздел 1.2) и при интенсивном перемешивании стеклянной палочкой нагревают на электроплитке до 90°C. Затем в стакан вливают 20 г (25 мл) бутанола и перемешивают смесь в течение 5 мин до полного растворения глифталевого пластификатора. Параллельно в химическом стакане емкостью 500 мл нагревают 200 г 50%-ного раствора меламиноформальдегидной смолы, модифицированной бутанолом (см. рецепт 4, табл. 67). По достижении примерно 80°C приливают горячий 50%-ный раствор пластификатора. После тщательного перемешивания содержимого стакана выключают обогрев и готовый лак охлаждают.

Лак представляет собой прозрачную жидкость слегка желтоватого цвета. Он является термореактивным. После нанесения на очищенную и



обезжиренную поверхность лак сушат в течение примерно 15 мин на воздухе для удаления растворителей. Затем лакированный предмет помещают в сушильный шкаф, где лак отверждают в течение 15 мин при 120°C, 10 мин при 140 и 5 мин при 160°C.

Полученное бесцветное покрытие имеет хороший внешний вид и хорошую стойкость к действию света и воды. Лак используют для покрытий по металлу.

Деревянные предметы (мебель, полы и т. д.) покрывают меламиновым лаком с добавкой около 5% фосфорной кислоты (75%-ной). Кислоту добавляют непосредственно перед использованием лака. При необходимости лак разбавляют (см. выше).

Покрытие высыхает при комнатной температуре «от пыли» в течение 4 ч и полностью – за 12 ч. Защитные покрытия имеют хороший внешний вид, они тверды и стойки к действию воды.

#### *Получение меламиновой эмали*

Глифталевую смолу в количестве 25 г, модифицированную касторовым маслом, в виде 50%-ного раствора в бутаноле совмещают (так же, как описано выше для получения меламинового лака) с 25 г 50%-ного раствора в бутаноле меламиноформальдегидной смолы, модифицированной бутанолом (см. рецепт 4, табл. 67), и получают 50 г меламинового пленкообразующего. После декантации охлажденного пленкообразующего его перетирают в ступке с хорошо растертой смесью 30 г цинковых белил и 0,02 г ультрамарина. Полученную эмаль разбавляют до требуемой консистенции смесью из 1 ч. бутанола и 1 ч. ксилола.

Белая меламиновая эмаль с вязкостью по воронке ВЗ-4 около 60 с высыхает при 160°C в течение 30 мин. Покрытие отличается стойкостью к действию воды, света и температуры до 200°C. Эмаль используют для получения покрытий на металлических поверхностях машин, точной аппаратуры, радиодеталей и холодильников.

#### *Получение карбамидоформальдегидных лакокрасочных материалов*

После бутанолизации продуктов поликонденсации карбамида или меламина с формальдегидом получаемые смолы приобретают совместимость с другими смолами, маслами и пластификаторами и растворимость в органических углеводородах, но образуют хрупкие пленки с недостаточной адгезией к металлу. Эти существенные недостатки устраняются после совмещения аминоальдегидных смол с алкидными в определенных соотношениях. Поэтому в производстве карбамидо- и меламиноформальдегидных лаков, эмалей, грунтовок и шпатлевок применяют в качестве пленкообразующих веществ смеси ксилольного раствора алкидной смолы с бутанольными растворами карбамидоформальдегидной или меламиноформальдегидной смолы.

### *Карбамидоформальдегидные лаки и эмали*

Лак МЛ-248 – смесь лаковой основы с кислотным отвердителем. Основа лака – смесь растворов меламино- и карбамидоформальдегидной смол и алкидной смолы, модифицированной касторовым маслом, в органических жидкостях с добавлением силиконовой жидкости. Лаковую основу готовят по методике, описанной для получения меламинового лака. Перед применением основу лака с вязкостью 22...24 с по ВЗ-4 при 20°C смешивают с кислотным отвердителем из расчета на 100 масс. ч. лака 8 масс. ч. отвердителя.

Кислотный отвердитель – раствор соляной кислоты (35,7%) в бутиловом спирте (64,3%) – готовят отдельно. Гарантированный срок хранения основы и кислотного отвердителя – 12 мес. со дня изготовления. Жизнеспособность лака – около 20 ч, после чего он загустевает. Лак перед нанесением рекомендуется разбавлять бутиловым спиртом или разбавителем РКБ-1 (ксилол – 50 масс. ч., бутанол – 50 масс. ч.) до рабочей вязкости не менее 35 с по ВЗ-4 при 20°C.

Приготовленный на месте применения лак (смешением основы с отвердителем) образует твердую, глянцевую (блеск покрытия не менее 65%) пленку, стойкую к действию воды, 0,5%-ного хозяйственного мыла и 5%-ного раствора кальцинированной соды. Лак применяют для покрытия паркетных полов, нанося кистью в 2...3 слоя на отциклеванную и отшлифованную поверхность. Для лаковой основы можно использовать смолы, полученные по рецептам 1 и 2 табл. 67.

Лак МЧ-52 – смесь растворов бутанолизированной карбамидоформальдегидной смолы в сольвенте и бутаноле и пластифицирующей добавки в уайт-спирите в соотношении 1:1. Подобно лаку МЛ-248 готовят лаковую основу и кислотный отвердитель. Для лаковой основы можно использовать смолы, полученные по рецептам 3, 5 и 6 (табл. 67). Кислотный отвердитель – 3,5...4%-ный раствор соляной кислоты концентрацией 27,5...28,5% в разбавителе РКБ-2 (95% бутанола и 5% масс. ксилола). Кислотный отвердитель добавляют в лак непосредственно перед применением из расчета 7 масс. ч. отвердителя на 93 масс. ч. лака. После этого лак разбавляют до рабочей вязкости разбавителем. При нанесении лака в электростатическом поле его разбавляют до рабочей вязкости 22...25 с, а краскораспылителем – до рабочей вязкости 25...30 с по ВЗ-4 при 20°C разбавителем РКБ.

Лак МЧ-52 после сушки при 60...80°C не более 20 мин образует твердое и морозостойкое покрытие, выдерживающее 12 циклов испытаний в холодильной камере при –15°C. Основное назначение лака – покрытие лыж, а также отделка мебели.

Эмаль МЧ-173 – суспензия пигментов в растворе карбамидоформальдегидной и алкидной смол. Эмаль выпускают трех цветов – синего, красного и черного и применяют после введения кислотного отвердителя. Примерный состав эмали в % масс. следующий:

	Синяя	Красная	Черная
Раствор карбамидоформальдегидной смолы (рецепты 3, 5 или 6, табл. 67)	40	43	48,5
Раствор алкидной смолы	40	42,5	48
Диоксид титана	17,3	9,5	–
Лазурь железная	2,7	–	–
Пигмент алый	–	2,5	–
Пигмент красный	–	2,5	–
Технический углерод	–	–	3,5

Процесс получения эмали включает диспергирование пигментных паст в шаровой мельнице, составление эмали и типизацию в смесителе, очистку на центрифуге и слив в тару. Основное назначение эмали – окраска лыж. Ее применяют в смеси с кислотным отвердителем, который готовят растворением 1:6. Кислотный отвердитель вводят в эмаль в количестве 10% от массы эмали непосредственно перед применением. Срок годности эмали (жизнеспособность) после смешения не менее 4 ч при 18...22°C. Эмаль наносят на наружную поверхность лыж пневматическим распылением или наливом в один слой толщиной 15...20 мкм. При нанесении краскораспылителем эмаль после введения кислотного отвердителя предварительно разбавляют разбавителем РКБ-2 до рабочей вязкости 25...30 с по ВЗ-4 при 20°C. Для приготовления эмали можно использовать смолы, полученные по рецептам 1–3 и 5 (табл. 67).

В табл. 68 приведены рецепты для приготовления лакокрасочных материалов из лаковых карбамидоформальдегидных смол.

Таблица 68. Рецепты для приготовления лакокрасочных материалов из лаков карбамидоформальдегидных смол

Номер рецепта	Лаковая карбамидная смола	Модифицирующие добавки	Пигменты	Условия отверждения лака
1	Смола по рецепту 5 (табл. 67), сухой остаток 27%, 10 г	Полиэтиленгликольадипинат (20% от сухого остатка смолы), 0,54 г	Красный, 0,0675 г	При температуре 180°C, 1 ч
2	Смола по рецепту 5 (табл. 67), сухой остаток 27%, 10 г	Полиэтиленгликольфталат (10% от сухого остатка смолы), 0,27 г	Оранжевый, 0,0675 г	При температуре 180°C, 1 ч
3	Смола по рецепту 5 (табл. 67), сухой остаток 27%, 10 г	ОП-7 (5% от сухого остатка смолы), 0,135 г	—	Фосфорная кислота до pH < 3 При температуре 20°C, 24 ч
4	Смола по рецепту 3 (табл. 67), 13,5 г	Полиэтиленгликольадипинат, 0,73 г	Зеленый, 0,0811 г	При температуре 120...140°C; 5% от смолы – фталевой кислоты как катализатор отверждения
5	Смола по рецепту 3 (табл. 67), 13,5 г	Полиэтиленгликольсебацинат, 0,73 г	Желтый, 0,0811 г	При температуре 120...140°C; 5% от смолы – фталевой кислоты как катализатор отверждения
6	Смола по рецепту 1 (табл. 67), 17,3 г	Полиэтиленгликольадипинат, 1,73 г	Красный, 0,090 г	При температуре 160°C, 15...20 мин
	Смола по рецепту 2 (табл. 67), 17,3 г	Полиэтиленгликольсебацинат, 1,73 г	Красный, 0,090 г	При температуре 160°C, 15...20 мин
8	Смола по рецепту 6 (табл. 67), 17,3 г	Глифталевая смола, 1,73 г	Лазурь, 0,090 г	При температуре 18...22°C, 4 ч Кислотный отвердитель

## Задание

1. Получить лаковую аминоальдегидную смолу по одному из рецептов табл. 67.
2. Изучить свойства полученной смолы (сухой остаток, скорость отверждения, жизнеспособность, растворимость).
3. Получить лак или эмаль из полученной аминоальдегидной смолы по одной из описанных методик.
4. Получить покрытие из полученной пленкообразующей композиции.
5. Изучить свойства покрытий (адгезию, эластичность, водостойкость, химическую стойкость).
6. Объяснить химическую сущность процессов, протекающих на всех стадиях, начиная от синтеза смолы и заканчивая отверждением покрытий.



### ***Получение карбамидоформальдегидного связующего и аппретирующих составов на его основе***

Бумага, обработанная мочевино- или мочевиномеламинаформальдегидными смолами, приобретает повышенную прочность в мокром состоянии.

Обработка ее осуществляется в процессе производства при добавлении 12%-ного водного раствора смолы.

Для придания несминаемости тканям из искусственного шелка, льна, шерсти, хлопка и смешанных тканей из хлопка и вискозного шелка их пропитывают 8...10%-ным водным раствором диметилолмочевины с последующей конденсацией ее на волокне при пропускании через горячие каландры. Количество смолы, которое следует вводить, зависит от рода ткани. Тонкая пленка смолы покрывает волокна, при этом происходит некоторое их скрепление и ухудшение подвижности относительно друг друга. При сгибании такой ткани возникает натяжение и упругое сопротивление волокон, вследствие чего ткань меньше сминается.

Для обработки тканей пригодны препараты карбосмол и продукты конденсации мочевины с формальдегидом. С целью сохранения механической прочности хлопчатобумажных тканей при такой обработке применяют препараты, содержащие, кроме водного раствора продуктов конденсации мочевины с формальдегидом, латексы термопластичных смол (акриловые поливинилхлоридные). Применяется также метод грунтования ткани смесью из мочевиноформальдегидной смолы, каолина и небольшого количества каучука в виде латекса.

Ткань, покрытая грунтом с обеих сторон на специальной грунтовальной машине, используется в обувной промышленности. Такая ткань, смоченная 30%-ным раствором хлористого аммония и подсушенная при 50°C, затвердевает в течение 1,5...2 ч.

Получение продуктов поликонденсации мочевины, предназначенных для аппретирования тканей, основано на реакции формальдегида с мочевиной при таких условиях, которые исключают образование нерастворимых продуктов или высокомолекулярных соединений, не способных проникать внутрь волокон. В связи с этим поликонденсацию проводят при относительно низкой температуре (ниже 60°C) в слабоосновной среде. Подщелачивание формалина едким натром или аммиаком не дает хороших результатов вследствие снижения pH во время процесса, тогда как подщелачивание триэтаноламином обеспечивает постоянство pH.

Для полного отверждения карбамидоформальдегидной смолы во время сушки ткани необходимо понизить pH среды. Для этого добавляют различные кислотные катализаторы, например  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$  и др. Хорошие результаты получаются при применении борной кислоты и хлористого аммония.

#### **Методика проведения эксперимента**

В трехгорлую колбу, снабженную гидрозатвором, обратным холодильником, мешалкой и термометром, заливают 150 мл (167 г, 2 моль) 36%-ного формалина и подщелачивают его триэтаноламином до pH = 7,5...7,8. Затем при перемешивании загружают 60 г (1 моль) карбамида и нагревают смесь при 45...50°C в течение 3 ч. Затем реакционную смесь

охлаждают до комнатной температуры. В застывшем виде смесь представляет собой белоснежную пасту, состоящую в основном из диметилолмочевины, которая осаждается вследствие недостаточной растворимости в холодной воде. Продукт представляет собой суспензию диметилолмочевины и небольшого количества монометилолмочевины в воде. В его состав входит также некоторое количество формиата триэтанолamina, метанола и свободного формальдегида.

Полученная паста является исходным продуктом для приготовления растворов, которыми пропитывают ткани. Паста стабильна в течение нескольких месяцев при хранении в закрытом сосуде при комнатной температуре.

Пропиточный состав получают растворением пасты (около 240 г) в 760 мл тепловой воды; к раствору добавляют около 30 г бисульфита натрия, 5 г борной кислоты и 1 г хлористого аммония. pH этого раствора составляет 6,1...6,4. Если pH слишком высок, следует добавить несколько большее количество хлористого аммония. Стабильность состава при комнатной температуре – около 6 ч.

Бисульфит добавляют в раствор для связывания формальдегида. Для расчета количества бисульфита натрия необходимо предварительно определить содержание свободного формальдегида в растворе.

Состав подогревают примерно до 30°C и переливают в фарфоровую чашку. Через раствор пропускают полоски ткани (или бумаги), на которые необходимо нанести аппретуру, предотвращающую сминание. Избыток раствора удаляют при помощи отжимных валков. Скорость пропускания ткани (бумаги) через раствор должна обеспечивать равномерную пропитку. Зазор отжимных валков устанавливают так, чтобы количество смолы, остающейся на ткани, составляло 7...10% от ее массы.

Ткань сушат сначала при 70...80°C в течение 60 мин, затем 5 мин при 140°C для завершения процесса отверждения карбамидоформальдегидной смолы. После этого ткань тщательно промывают в течение 20 мин водой, подогретой до 40...50°C и содержащей 2 г/л соды и 0,5 г/л эмульгатора. Промытую ткань медленно высушивают в теплом помещении. Проверяют сминаемость ткани (бумаги) после аппретирования.

Концентрация пропиточного состава, полученного по описанному выше рецепту, составляет 23% масс. Используя методику, описанную выше, необходимо получить пасту для приготовления аппретирующих составов согласно рецепту: 39,4 мл формалина (концентрация – 34,67% масс.); 15 г – мочевины. Поликонденсацию при pH = 7,6...7 и температуре

45...50°C ведут в течение 3 ч. Затем смесь охлаждают, стабилизируют раствором едкого натра до pH = 8,5 и используют для приготовления аппретирующих составов различной концентрации. В табл. 69 приведены рецепты аппретирующих составов различной концентрации.

Таблица 69. Рецепты для приготовления аппретирующих составов различной концентрации

Концентрация аппрета, % масс	Паста, г	Вода, г	Бисульфит натрия, г	Кислота борная, г	Хлорид аммония, г
5	5,8	109	0,725	0,12	0,025
10	5,8	51,3	0,725	0,12	0,025
15	5,8	32	0,725	0,12	0,025
20	5,8	22,3	0,725	0,12	0,025
25	5,8	16,5	0,725	0,12	0,025
30	5,8	12,6	0,725	0,12	0,025
35	5,8	9,9	0,725	0,12	0,025
40	5,8	7,8	0,725	0,12	0,025

Полоски ткани и бумаги 25х125 мм пропитывают аппретирующими составами разной концентрации по вышеописанной методике и сравнивают эффект аппретирования после отверждения нанесенного аппрета при проглаживании горячим утюгом. Подбирают наиболее подходящую концентрацию для аппретирования ткани и бумаги.

### Задание

1. Приготовить пасту для приготовления аппретирующих составов.
2. Приготовить аппретирующие составы заданной концентрации.
3. Пропитать образцы ткани и бумаги и провести сушку образцов и отверждение аппретов на них.
4. Сравнить эффект аппретирования разными аппретирующими составами, подобрать наиболее эффективную концентрацию аппретов.
5. Объяснить химическую сущность процессов, протекающих на всех стадиях процесса.





## 2. Получение полимеров методом полимераналогичных превращений

### *Введение*

---

**П**олимерные соединения ведут себя по отношению к различным химическим реагентам в большинстве случаев так же, как соответствующие низкомолекулярные соединения.

Например, полиуглеводороды способны хлорироваться, окисляться, часть атомов водорода в их молекулах может быть замещена нитрогруппами. Так, получены продукты хлорирования полиэтилена, полиизобутилена, поливинилхлорида, полинитропропилена и др.

Закономерности замещения атомов водорода в макромолекулах полимеров аналогичны закономерностям, справедливым для мономерных соединений.

Полимеры, макромолекулы которых содержат ароматические ядра, вступают в реакции, характерные для низкомолекулярных ароматических и арилатифатических соединений, а именно в реакции сульфирования, нитрования, восстановления, диазотирования, азосочетания.

Так, из полистирола путем последовательного нитрования, восстановления и азосочетания могут быть получены полимерные красители.

Большое число ионообменных смол получается с помощью химических превращений полимеров ароматического характера. Например, подвергая сополимеры стирола с дивинилбензолом хлорметилированию с последующим аминированием хлорметилированного сополимера, получают сильноосновные аниониты, а сульфированием (или сульфихлорированием с последующим омылением) этих же сополимеров синтезируют сильнокислотные катиониты.

Широко известны реакции функциональных групп поливинилового спирта, целлюлозы, крахмала, в результате которых получают имеющие большое практическое значение полиацетали поливинилового спирта, простые и сложные эфиры целлюлозы, полимеризующиеся эфиры крахмала.

Эти реакции, в которых участвуют лишь отдельные атомы или функциональные группы полимера, а степень его полимеризации не подвергается сколько-нибудь значительным изменениям, получили

название полимераналогичных превращений, являющихся реакциями звеньев цепи полимера.

Наряду со сходством полимераналогичных превращений с реакциями низкомолекулярных соединений между ними имеются и существенные различия:

- функциональные группы высокомолекулярных соединений характеризуются пониженной активностью;
- реакции высокомолекулярных соединений в большинстве случаев протекают в гетерогенной среде;
- при наличии в полимере большого количества функциональных групп почти всегда часть их не вступает в реакцию (например, при хлорировании, ацеталировании и т. д.);
- в продуктах реакции низкомолекулярных соединений можно отделить образовавшееся вещество от непрореагировавших компонентов, тогда как прореагировавшее звено полимера (структурная единица макромолекулы) неотделимо от непрореагировавших звеньев. Следовательно, в результате химической реакции высокомолекулярного соединения образуется сополимер, состоящий из структурных единиц исходного полимера и продукта его превращения.

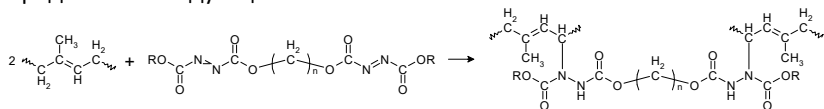
Кроме реакций, в которых участвуют звенья полимерной цепи, полимеры вступают в макромолекулярные реакции, приводящие к изменениям степени полимеризации и даже структуры полимера.

Химические превращения полимеров – это реакции, приводящие к изменению строения, состава или степени полимеризации молекул. Химические превращения осуществляются под действием различных химических реагентов или физических факторов, протекают самопроизвольно или направленно с целью улучшения химических и физико-механических свойств полимерных материалов. В зависимости от изменения степени полимеризации различают три основных типа химических превращений полимеров. В результате химических превращений первого типа изменения степени полимеризации не происходит. К таким реакциям относятся полимераналогичные превращения и внутримолекулярные реакции полимеров. В реакциях второго типа происходит увеличение степени полимеризации макромолекул, например при сшивании полимеров, а также в случае привитой и блок-сополимеризации. Реакции третьего типа протекают с уменьше-

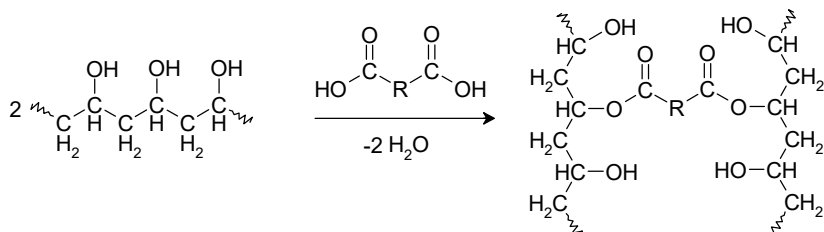
нием степени полимеризации, например реакции деструкции макромолекул.

Реакции функциональных групп полимера с бифункциональными низкомолекулярными соединениями приводят обычно к «сшиванию» отдельных полимерных цепей с образованием полимера более высокого молекулярного веса и пространственного строения.

К таким процессам относится, например, отверждение эпоксидных смол бифункциональными отвердителями, вулканизация полиеновых каучуков. Вулканизацию натурального каучука бисазоэфирами можно представить следующей схемой:

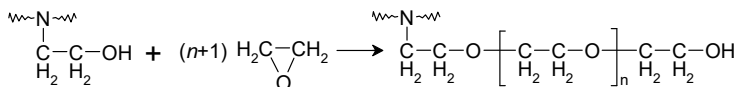
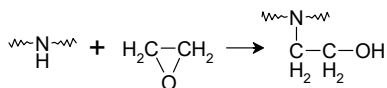


Другим примером таких реакций является реакция поливинилового спирта с дикарбоновыми кислотами:



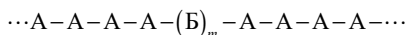
При наличии функциональных групп, двойных связей или легко отщепляемых атомов в макромолекулах полимеров возможно протекание и других реакций с низкомолекулярными соединениями, приводящих к образованию полимеров с новыми свойствами.

Так, реакции полимеров с циклическими мономерами протекают за счет инициирования полимеризации этих мономеров функциональными группами или активными атомами полимера, например атомами водорода. При этом происходит миграция активных атомов с разрывом циклической молекулы мономера и последующим присоединением молекул мономера друг к другу. По этим реакциям при взаимодействии полиуретанов, полиамидов и полимочевин с оксидом этилена получают новые разветвленные полимеры:

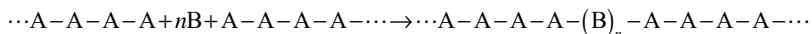


Разветвленные полимеры, полученные описанными методами, называются привитыми сополимерами. Основная цепь развитого сополимера содержит звенья одного состава и строения, а боковая цепь имеет другой состав и строение звеньев, отличающиеся от основной цепи.

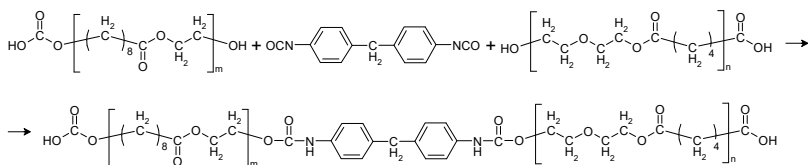
Известны и другие макромолекулярные процессы химических превращений полимеров, когда в реакцию вступают между собой различные полимеры. Эти реакции протекают в условиях образования макро-радикалов, например при деструкции смеси полимеров (А)<sub>n</sub> и (В)<sub>m</sub>. При последующей рекомбинации свободных макро-радикалов образуются блок-сополимеры:



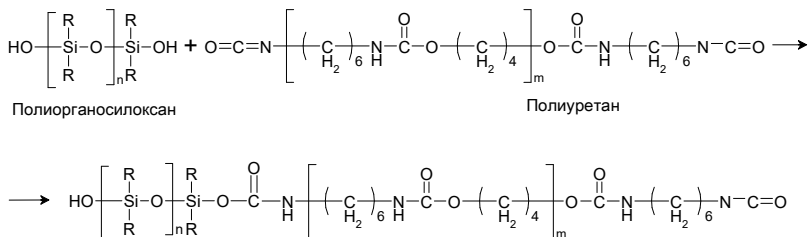
Блок-сополимер получается также при образовании макро-радикалов полимера А, например, (А)<sub>n</sub> в присутствии мономера В:



Блок-сополимер можно получить также при реакциях концевых функциональных групп разных полимеров с бифункциональным веществом:



или концевых функциональных групп разных полимеров друг с другом:



Образуется новый полимер, представляющий собой блок-сополимер полисилоксана с полиуретаном и который можно назвать силуром (силоксан-уретаном).

Приведенные выше примеры исчерпывают все возможные методы получения привитых и блок-сополимеров, а также других процессов полимераналогичных превращений.

Важно, однако, отметить большую практическую значимость таких процессов и широкие возможности процессов полимераналогичных превращений для управления свойствами полимеров и расширения их ассортимента.

Для обеспечения эффективности процессов полимераналогичных превращений, имеющих определенные трудности, потребуются специальные технологические приемы, например предварительное набухание исходных полимеров, различные другие способы их активации (вплоть до обработки химическими реагентами), использование для воздействия на полимеры высоко реакционноспособных химических веществ, к тому же возникает необходимость использования этих веществ в избытке. Гетерогенный характер таких процессов потребует интенсивного перемешивания, увеличения продолжительности взаимодействия, ускорения и углубления процессов нагревания (в допустимых пределах) и т. п.

# **Глава 1. Получение полимеров с ионообменными свойствами**

## **1.1. Особенности процессов ионообмена**

Ионитами называют нерастворимые в воде и органических растворителях материалы, содержащие в своей структуре ионогенные группы, способные к диссоциации и обмену подвижных ионов на ионы других соединений в растворах.

В зависимости от физического состояния ионообменные материалы можно разделить на три группы:

- 1) нерастворимые иониты;
- 2) ионитовые мембраны (пленки из нерастворимого ионита или инертного связующего и ионита);
- 3) нерастворимые полиэлектролиты.

Наибольшее применение в технике нашли твердые нерастворимые синтетические иониты, благодаря появлению которых стало возможным осуществление целого ряда процессов, например:

- очистка растворов от нежелательных примесей (полное обессоливание воды);
- улавливание и концентрирование ценных металлов из разбавленных растворов и рудных пульп (Cu, Ni, Co, Zn, Au, Pd, Ag и др.);
- разделение веществ с различными свойствами;
- катализ в органической химии и биохимии;
- очистка сточных вод от вредных примесей, например, в гальванических процессах, процессах с использованием радиоактивных элементов и др.;
- очистка пищевых продуктов (например, сахарных сиропов от аминокислот и красящих веществ);
- в медицине для очистки плазмы крови от ионов Ca, очистки антибиотиков и др.

Применение ионитов в народном хозяйстве чрезвычайно эффективно. Так, использование их в гидрометаллургии дает экономию 10 млн руб./год, в медицине для очистки инсулина –  $\approx 1$  млн руб./год. В пищевой промышленности осветление сахарных сиропов и стабилизация шампанских вин дает экономию 12 млн руб./год. Применение ионообменных смол только для извлечения органических примесей из сточных вод дает возможность получить экономию  $\approx 150$  тыс. руб. на 1 т

ионита, очистка сточных вод гальванических производств  $\approx 50$  тыс. руб. на 17 ионите, а при очистке гидролизатов гидролизного производства  $\approx 88$  тыс. руб./т. Применение катионита КУ-2 в качестве катализатора в производстве диана обеспечивает эффект 1,4 млн руб./год. Таким образом, иониты следует считать очень важными техническими материалами как с точки зрения экономики, так и с точки зрения экологии.

Ионообмен возможен благодаря наличию в высокомолекулярном каркасе ионита активных (ионогенных) групп, обладающих электроотрицательными или электроположительными зарядами, придающих иониту кислотный или основной характер. Иониты, содержащие активные группы кислотного характера и способные к обмену подвижными катионами, называют катионитами, а иониты с активными группами основного характера и подвижными анионами – анионитами.

От степени ионизации подвижных групп зависит, насколько сильно выражены основные или кислотные свойства ионита.

Аниониты, способные к обмену ионов в кислых, нейтральных и основных средах, т. е. при любом значении pH, носят название сильноосновных и обозначаются АВ (аниониты высокоосновные). Слабоосновные аниониты способны обменивать ионы лишь при  $\text{pH} \leq 7$  и обозначаются АН (аниониты низкоосновные).

Сильнокислотные катиониты обменивают свои катионы на другие при любом значении pH и обозначаются КУ (катионит универсальный). Слабокислотные катиониты способны к катионообмену лишь при  $\text{pH} \geq 7$ , носят название катионитов буферных и обозначаются КБ.

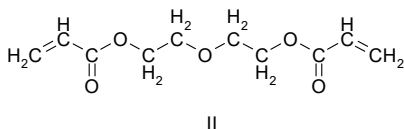
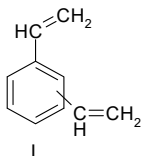
Ионообмен представляет собой гетерофазный равновесный химический процесс кислотно-основного взаимодействия. Исходя из особенностей этого процесса, можно сформулировать ряд требований, предъявляемых к ионитам:

- химическая и механическая прочность;
- форма частиц;
- пористость.

Чтобы ионит длительно работал в растворах электролитов, он должен обладать химической стойкостью и механической прочностью. Этим требованиям удовлетворяют полимеры сшитой структуры. Оптимальной формой частиц ионита является сферическая так как она обеспечивает минимальное сопротивление потоку жидкости, максимальную прочность и, следовательно, минимальный износ и минимальные потери ионита в процессе ионообмена.

Поскольку процесс ионообмена гетерофазен, он лимитируется диффузией сорбируемых ионов из раствора внутрь зерен ионита и вытеснением из них обменивающихся ионов. Ускорению этого процесса способствует набухание ионитов в воде и солевых растворах. Для обычных твердых ионитов в виде зерен или гранул гелевой структуры способность к набуханию сильно ограничивается частотой и жесткостью межмолекулярных сшивок. Улучшение набухающей и реакционной способности может быть достигнуто одним из способов:

- 1) телогенированием, приводящим к получению сильно набухающего ионита с большим объемом пор;
- 2) применением сшивающих агентов с длинной цепью, например заменой классического сшивающего агента в производстве ионитов – дивинилбензола (I) другим – диакрилатом диэтиленгликоля (II):



- 3) получением макропористых ионитов, имеющих развитую поверхность. Так, удельная поверхность макропористых ионитов 20...130 м<sup>2</sup>/г и диаметр пор 200...1000 Å, тогда как для ионитов гелевой структуры эти показатели соответственно равны 5 м<sup>2</sup>/г и 50 Å.

## 1.2. Особенности получения ионитов

Перечисленные выше требования к ионитам необходимо учитывать при выборе условий их получения.

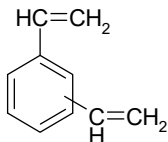
В технике существуют три основных метода получения ионитов: полимеризационный, поликонденсационный и метод полимераналогичных превращений.

Использование первого метода ограничивается наличием подходящего сырья. Достоинством же этого метода является возможность получения ионитов в виде гранул сферической формы в процессе гранульной полимеризации, а также возможность регулирования частоты и жесткости сшивок, пористости частиц.

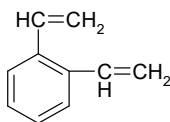
Поликонденсационный метод располагает широким ассортиментом сырья, но отличается сложностью регулирования соотношения между степенью сшивки и количеством ионогенных групп и, кроме того, приводит к получению ионитов с неправильной формой частиц.



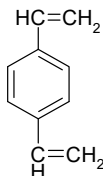
Метод полимераналогичных превращений сочетает в себе достоинства двух предыдущих способов, а потому является самым технологичным, хотя и имеет свои трудности (многостадийность, токсичность реагентов, низкие степени превращения и др.). Трудности метода полимераналогичных превращений обусловлены тем, что исходный полимер, участвующий в различных химических реакциях, чаще всего имеет шитую (сетчатую) структуру. Так, гомополимер стирола после сульфирования становится водорастворимым, а потому может раствориться в растворе электролита, с которым и происходит ионообмен. Поэтому в качестве исходных полимерных объектов при получении ионитов методом полимераналогичных превращений, как правило, используют сополимеры шитой структуры, содержащие элементарные звенья одного мономера, который в результате процессов полимераналогичных превращений становится носителем ионогенных групп, и другого мономера, восполняющего роль сшивающего агента в сополимере. Большое практическое значение имеют иониты на основе сополимеров стирола с дивинилбензолом (ДВБ), которые могут быть получены при разном соотношении стирола и ДВБ, но, как правило, с 8...12%-ным содержанием ДВБ. Технический ДВБ содержит 45% смеси изомеров *о*-, *м*- и *п*-ДВБ, а остальное – этилстирол (55%):



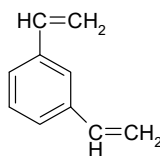
Сополимеризацию ведут водно-сuspензионным способом с использованием инициаторов, растворимых в мономере (перекись бензоила, перекись лаурила и др.) при 60...90°C в течение 6 ч. После фильтрации, промывки и сушки при 60°C в течение 5 ч получают гранулы сополимера сферической формы и нужной степени сшивки. Если ввести 8...10% легколетучего компонента (изопентан или изооктан), то получают гранулы макропористой структуры. Полученный сополимер пригоден как исходный продукт в процессах сульфирования, фосфорилирования, хлорметилирования с последующим аминированием. В итоге на основе одного и того же полимерного каркаса может быть получен широкий ассортимент ионитов как кислотного, так и основного характера.



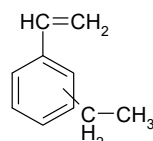
*o*-Дивинилбензол



*p*-Дивинилбензол

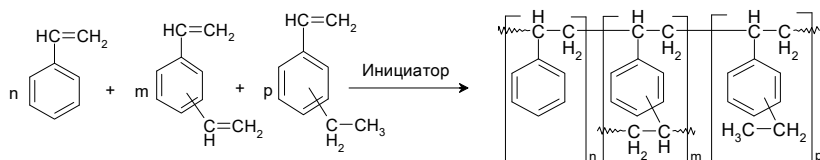


*m*-Дивинилбензол



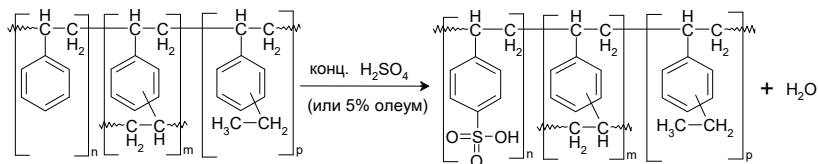
Этилстирол

Стадию сополимеризации стирола с дивинилбензолом можно представить схемой:

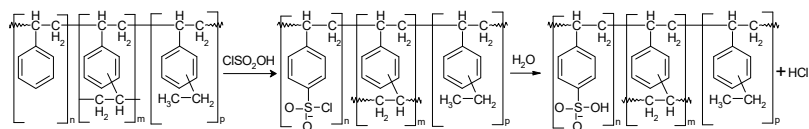


### 1.3. Получение сильноокислотного катионита на основе стирола и дивинилбензола

Сильноокислотный катионит КУ-2 на основе сополимера стирола и дивинилбензола получают в результате сульфирования сополимера, которое можно осуществить концентрированной серной кислотой (или олеумом):



Возможно также сульфирование сополимера хлорсульфоновой кислотой с последующей гидратацией:



В табл. 70 приведены рецепты для получения катионита КУ-2.

Таблица 70. Рецепты для получения катионита КУ-2

Компоненты, масс. ч.	Рецепт					
	1	2	3	4	5	6
Сополимер стирола с дивинилбензолом, г	5...10	5...10	5...10	10	10	10
Сульфурющий реагент, г	Конц. $H_2SO_4$ или 5%-ный олеум, 40...80	Конц. $H_2SO_4$ , 40...80	$ClSO_2OH$ , 20...40	5%-ный олеум, 60	5%-ный олеум, 40	Конц. $H_2SO_4$ , 40...80
Растворитель, г	Дихлорэтан или хлороформ, 40...80	Дихлорэтан или хлороформ, 40...80	Дихлорэтан или хлороформ, 40...80	Конц. $H_2SO_4$ ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ )	Дихлорэтан безводный, 40	Конц. $H_2SO_4$ ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ )
Катализатор, г	—	—	—	$AlCl_3$ (без воды), 0,1	—	—
Температура при сульфировании, °C	Кипящая водяная баня	95	80...90	80	95	Кипящая водяная баня
Продолжительность сульфирования, ч	5...6	5...6	3...4	8	5...6	5...6

### Методика получения катионита

Согласно рецепту 1, в трехгорлую колбу с термометром, обратным холодильником и мешалкой загружают взвешенный на технических весах сополимер стирола с дивинилбензолом и отмеренное количество дихлорэтана или хлороформа. Содержимое колбы выдерживают при комнатной температуре в течение 1...2 ч, затем избыток растворителя сливают, включают мешалку и охлаждение обратного холодильника. При нагревании реакционной массы и перемешивании в колбу медленно (по каплям) приливают концентрированную серную кислоту ( $\rho = 1830...1840 \text{ кг/м}^3$ ) или 5%-ный олеум. При 95°C и непрерывном перемешивании сульфирование ведут 5...6 ч.

По окончании реакции сульфированный сополимер отфильтровывают на воронке Бюхнера через фильтр из стеклоткани. Для предотвращения

растрескивания гранул их промывают на фильтре четыре раза серной кислотой с постепенно уменьшающейся концентрацией (60, 40, 20 и 10%-ной). Растворы для промывки должны быть приготовлены разбавлением концентрированной серной кислоты.

Разбавление серной кислоты плотностью 1830 кг/м<sup>3</sup> (температура 20°C) можно осуществить одним из способов:

1. К 100 объемам воды прибавляют X объемов серной кислоты плотностью 1830 кг/м<sup>3</sup> и получают серную кислоту плотностью ρ:

Плотность раствора, кг/м <sup>3</sup>	1150	1200	1250	1300	1350	1400	1450	1500	1550	1600
X	15,2	22,6	30,6	39,2	50,0	62,2	76,8	97,5	121,0	152,0

2. 100 объемов серной кислоты плотностью 1830 кг/м<sup>3</sup> смешивают с Y объемами воды и получают промывной раствор плотностью ρ:

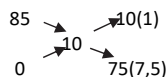
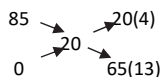
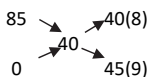
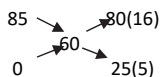
Плотность раствора, кг/м <sup>3</sup>	1550	1600	1650	1700	1750	1800
Y	82,8	65,6	51,8	38,8	26,0	12,0

**Внимание!** При смешении серной кислоты с водой рекомендуется прибавлять кислоту к воде, приливая ее осторожно, небольшими порциями при размешивании смеси. Если раствор сильно разогрелся, то прежде, чем прибавить следующую порцию кислоты, его необходимо несколько охладить. Плотность растворов серной кислоты при 20°C:

Плотность раствора, кг/м <sup>3</sup>	1840	1830	1735	1675	1505	1400	1310	1185	1145	1070
Концентрация раствора, % (1 г H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> в 100 г раствора)	95,0	92,10	80,24	75,08	60,18	50,11	40,35	25,40	20,26	10,19

3. Исходя из особенностей процессов полимераналогичных превращений, для сульфирования сополимера стирола с дивинилбензолом согласно рецептам, представленным в табл. 70, требуется серная кислота высокой концентрации. Для промывки же сульфированного сополимера можно использовать серную кислоту и с более низкой концентрацией, так как проводится ее разбавление водой. При приготовлении промывных растворов необходимо определить плотность имеющегося раствора серной кислоты, а затем воспользоваться для приготовления из нее более разбавленных промывных растворов «правилом креста».

Например, требуется определить количество воды, необходимой для разбавления имеющегося 85%-ного раствора  $H_2SO_4$  до 60, 40, 20 и 10%-ного:



Для приготовления 60%-ного раствора следует смешать 80 г исходного раствора с 25 г воды, т. е. смешать в массовом соотношении 16:5; для приготовления 40%-ного раствора 40 г исходной кислоты следует добавить к 45 г воды (смешение 8:9); для получения 20%-ного раствора 20 г исходного раствора разбавляют 65 г воды (смешение в соотношении 4:13), а для 10%-ного раствора следует 10 г смешать с 75 г воды (смешение в соотношении 1:7,5).

Окончательную отмывку катионита ведут водой до нейтральной реакции промывной воды. Промытый катионит сушат при комнатной температуре. Определяют выход катионита в граммах и в процентах в расчете на загруженный сополимер. Затем проводят анализ ионита.

Согласно рецепту 2, получение катионита проводят по методике, описанной для рецепта 1, с той лишь разницей, что после загрузки сополимера и растворителя, загруженных в соответствии с рецептом, для набухания сополимера его выдерживают в среде растворителя при комнатной температуре без перемешивания не менее 12 ч. Избыток растворителя удаляют, при перемешивании в колбу медленно приливают концентрированную серную кислоту и выдерживают реакционную массу на кипящей водяной бане 5...6 ч. Промывают и выделяют катионит так же, как описано для рецепта 1.

Согласно рецепту 3, сополимер стирола с дивинилбензолом после набухания в дихлорэтано в течение 10...12 ч сульфатируют хлорсульфоновой кислотой и реакцию сульфирования ведут при перемешивании и нагревании до 80–90°C 3...4 ч. Промывают и выделяют катионит так же, как описано для рецепта 1.

Согласно рецепту 4, к навеске сополимера, загруженного в трехгорлую колбу, заливают 50 г концентрированной серной кислоты ( $\rho = 1840 \text{ кг/м}^3$ ) и оставляют сополимер для набухания в течение 24 ч при комнатной температуре без перемешивания. После набухания избыток кислоты сливают, приливают к набухшему сополимеру 60 г 5%-ного олеума и добавляют 0,1 г безводного треххлористого алюминия.

Реакционную массу нагревают при перемешивании и включенном обратном холодильнике при 80°C в течение 8 ч.

По окончании сульфирования сополимер отфильтровывают и промывают сначала серной кислотой с последовательно убывающей концентрацией (75, 50, 25 и 10%), а затем водой до нейтральной реакции промывных вод. Последнюю промывку следует выполнить дистиллированной водой.

Промытый катионит сушат при комнатной температуре, после чего определяют его выход и обменную емкость.

Согласно рецепту 5, навеску сополимера стирола с дивинилбензолом, помещенную в трехгорлую колбу с обратным холодильником и мешалкой, заливают в осушенный дихлорэтан и дают сополимеру набухнуть в течение 4...5 ч при комнатной температуре без перемешивания. Затем сливают избыток дихлорэтана, пускают воду в рубашку холодильника, включают мешалку и нагревают реакционную массу до 95°C и в колбу с набухшим сополимером медленно добавляют олеум. При 95°C и постоянном перемешивании реакцию сульфирования проводят 5...6 ч.

По окончании сульфирования сульфированный сополимер отфильтровывают на воронке Бюхнера через стеклянную ткань, промывают четыре раза серной кислотой с последовательно убывающей концентрацией (60, 40, 20 и 10%-ной), а затем водой до нейтральной реакции промывных вод.

Промытый катионит помещают тонким слоем на лист фильтровальной бумаги, отжимают от лишней влаги и окончательно высушивают при комнатной температуре в течение нескольких часов. Полученный катионит взвешивают, определяют статическую обменную емкость.

Согласно рецепту 6, сополимер после набухания в концентрированной серной кислоте (40 г) в течение 1...2 ч при комнатной температуре без перемешивания освобождают от излишков серной кислоты. После добавления новой порции концентрированной серной кислоты (40 г) при включенном обратном холодильнике и перемешивании реакционную массу нагревают и выдерживают на кипящей водяной бане 5...6 ч. Выделяют, промывают и сушат сульфированный сополимер (катионит) так же, как описано для рецепта 5.

Как видно из описанных выше методик сульфирования сополимера, возможно проведение этого процесса с предварительным набуханием сополимера (10...12 ч и более) и практически без набухания (1...2 ч).

Набухание можно осуществить в среде растворителя (дихлорэтан или хлороформ), а также в концентрированной серной кислоте. В качестве сульфлирующего реагента можно использовать не только концентрированную серную кислоту, но и хлорсульфоновую кислоту или 5%-ный олеум, а также смесь концентрированной серной кислоты с олеумом. В качестве исходных объектов на стадии сульфирования можно использовать сополимеры с разным содержанием звеньев дивинилбензола (с разной степенью сшивки, например 6, 8, 12%-ный и др.), при этом сополимеры могут иметь как гелевую, так и перистую структуру. Все это расширяет вариативность заданий и возможности анализа свойств полученных катионитов на семинаре.

## Анализ катионита

Одним из важнейших показателей, характеризующих эксплуатационные свойства ионитов, является их обменная емкость, показывающая количество миллиграмм – эквивалентов ионов, поглощенных 1 г ионита из раствора электролита, т. е. обменная емкость измеряется мг-экв/г. Обменная емкость может быть определена в статических и динамических условиях и называется соответственно «статическая обменная емкость» (COE) и «динамическая обменная емкость» (ДОЕ).

## Определение статической обменной емкости катионита

В две конические колбы емкостью 250 мл отвешивают на аналитических весах 1,0 г катионита в Н-форме, приливают из бюретки по 200 мл 0,1 н. раствора NaOH и выдерживают смесь 24 ч. После этого ионит отфильтровывают, отбирают пипеткой по 25 мл фильтрата и титруют 0,1 н. раствором HCl в присутствии фенолфталеина. Величину статической обменной емкости COE в мг-экв/г рассчитывают по формуле

$$COE = \frac{\left(200 \cdot K - \frac{200}{25} \cdot V \cdot K_1\right) \cdot 0,004 \cdot 1000}{40 \cdot g} = \frac{200 \cdot K - 8 \cdot V \cdot K_1}{10 \cdot g},$$

где  $K$  – поправочный коэффициент 0,1 н. раствора NaOH (определить);  $V$  – объем 0,1 н. раствора HCl, израсходованного на титрование, мл;  $K_1$  – поправочный коэффициент 0,1 н. раствора HCl (принять равным 1);  $g$  – навеска катионита, г.

Поправочный коэффициент 0,1 н. раствора NaOH ( $F$ ) можно определить по титрованному 0,1 н. раствору HCl, приготовленному из фиксанала. С этой целью из бюретки берут две параллельные пробы по 25 мл 0,1 н. раствора NaOH в конические колбы емкостью 250 мл, приливают 3...4 капли раствора фенолфталеина и титруют 0,1 н. раствором HCl до исчезновения розовой окраски. Известно, что  $N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} = N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}$ . Тогда

$$N_{\text{NaOH}} = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}},$$

где  $V_{\text{HCl}}$  – объем 0,1 н. раствора HCl, израсходованного на титрование, мл;  $V_{\text{NaOH}}$  – объем 0,1 н. раствора NaOH, взятый для титрования, мл;  $N_{\text{NaOH}}$  – нормальность использованного раствора NaOH;  $N_{\text{HCl}}$  – нормальность раствора HCl, равная 0,1.

Поправочный коэффициент рассчитывается по формуле

$$F = \frac{N_{\text{NaOH}}}{0,1}.$$

Физико-химические свойства сульфокатионов, полученных сульфированием сополимера стирола с дивинилбензолом, приведены в табл. 71.

Таблица 71. Свойства сульфокатионитов, полученных сульфированием сополимера стирола с дивинилбензолом

Свойства	При сульфировании кислотой	
	серной	хлорсульфоновой
Содержание влаги, %	40...60	30...50
Размер гранул, мм	0,3...1,5	0,3...1,5
Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	0,68...0,77	0,7...0,75
Удельный объем в набухшем состоянии в Н-форме, см <sup>3</sup> /г	3,3	3,0
СОЕ по 0,1 н. раствору NaOH, мг-экв/г	4,6	4,6
СОЕ по 0,1 н. раствору CaCl <sub>2</sub> , мг-экв/г	4,4	4,5
Окисляемость фильтрата, мг O <sub>2</sub> /г	1,5	1,5



## Задание

1. Познакомиться с промышленными методами получения ионитов и сущностью процессов ионообмена.
2. Получить катионит на основе сополимера с дивинилбензолом по одному из рецептов.
3. Определить выход катионита в граммах и в процентах от теоретически возможного в расчете на загруженный сополимер.
4. Определить статическую обменную емкость катионита
5. Написать схему реакции получения катионита.
6. Написать схему реакции ионообмена, лежащую в основе определения COE катионита.
7. Сравнить COE полученного катионита с промышленным катионитом КУ-2.
8. Объяснить различия в значениях COE катионита, полученного в лабораторных условиях, и промышленного.
9. Сравнить свойства катионитов, полученных в разных условиях, по разным рецептам, из разных сополимеров друг другом, с промышленным катионитом КУ-2, объяснить различия в свойствах.

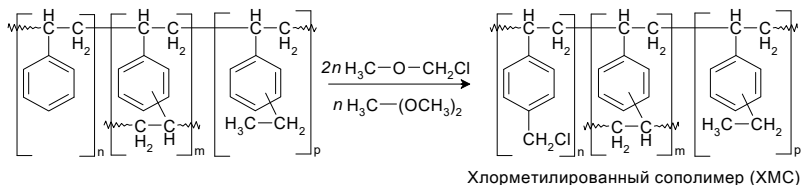
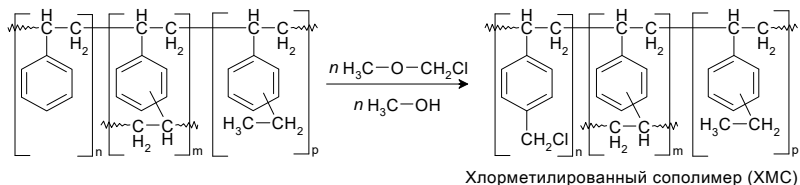


### 1.4. Получение высокоосновного анионита на основе сополимера стирола с дивинилбензолом

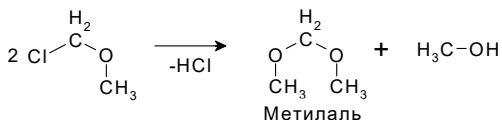
Высокоосновный анионит АВ-17 изготавливают в две стадии:

- 1) хлорметилирование сополимера;
- 2) аминирование хлорметилированного сополимера.

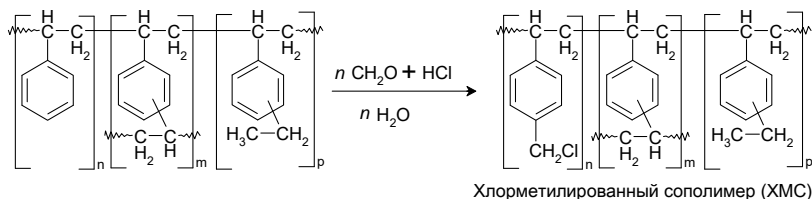
Хлорметилирование сополимера стирола с дивинилбензолом проводят (чаще всего) монохлордиметиловым эфиром  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{O}-\text{CH}_3$ , взятым в избытке (3,3 моль монохлордиметилового эфира на 1 основной моль сополимера), в присутствии хлорида цинка в качестве катализатора. Реакция протекает по схеме:



Одновременно с основной реакцией протекает побочный процесс:

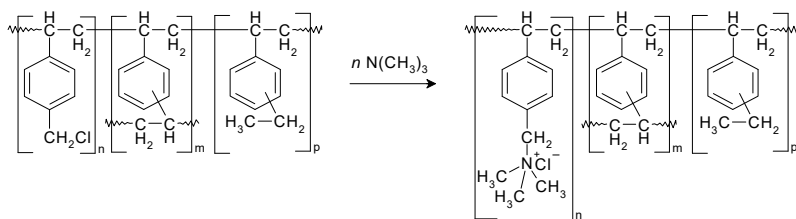


Возможно также хлорметилирование сополимера стирола и дивинилбензола по методу Блана. Схему этого процесса можно представить следующим образом:

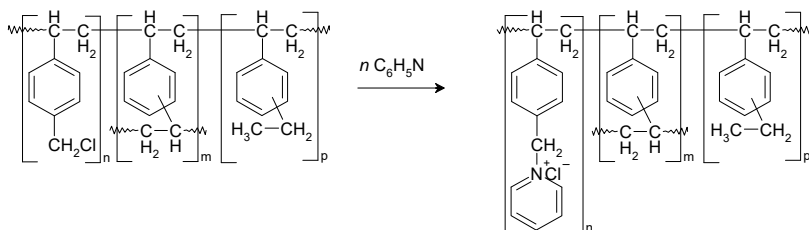


Для хлорметилирования в этом методе обычно применяют смесь соляной кислоты и формальдегида в виде 20...40%-ного формалина. Аналогично формальдегиду реагирует парафом (низкомолекулярный полимер формальдегида). В качестве катализатора чаще всего служит  $ZnCl_2$ ,  $H_2SO_4$  или  $AlCl_3$ , в ряде случаев применение  $SnCl_4$  приводит к более высокому выходу. Чтобы повысить эффективность хлорметилирования, следует исключить присутствие воды в реакционной системе, а потому целесообразно хлорметилирование параформом проводить не соляной кислотой, а хлористым водородом.

Аминирование хлорметилированного сополимера осуществляют с помощью trimethylamine, dimethylethanolamine, triethylamine или пиридина. Реакция аминирования хлорметилированного сополимера стирола с дивинилбензолом trimethylamine протекает по схеме:



Аминирование хлорметилированного сополимера пиридином протекает по схеме:



В табл. 72 приведены рецепты для получения хлорметилированного сополимера стирола с дивинилбензолом, а в табл. 73 – рецепты для получения анионитов.

Таблица 72. Рецепты для получения хлорметилированного сополимера стирола с дивинилбензолом

Компоненты, г	Рецепт		
	1	2	3
Сополимер стирола с дивинилбензолом, г	10,4	10	10
Среда для набухания	Дихлорэтан, 50 мл	Монохлордиметиловый эфир, 10 г	Монохлордиметиловый эфир, 20 г
Режим для набухания	2 ч при 20°C	3 ч при 20°C	3 ч при 20°C
Хлорметилирующий реагент	Параформ, 7,5 г + хлористый водород	Монохлордиметиловый эфир, 40 г	Монохлордиметиловый эфир, 30 г
Катализатор	Хлористый цинк ZnCl <sub>2</sub> , 8 г	Двухлористое олово SnCl <sub>2</sub> , 3 г	Двухлористое олово SnCl <sub>2</sub> , 3 г

Компоненты, г	Рецепт		
	1	2	3
Условия для хлорметилированного сополимера	10 ч при 65...70°C	6 ч при 60°C	6 ч при 60°C
Условия для отмывки хлорметилированного сополимера	1) Метанол; 2) вода до исчезновения хлор-ионов	1) Вода дистиллированная; 2) метанол до исчезновения хлор-ионов	1) Вода дистиллированная; 2) этанол до исчезновения хлор-ионов

### Методика получения хлорметилированного сополимера

Согласно рецепту 1, навеску сополимера стирола с дивинилбензолом помещают в четырехгорлую колбу и заливают 50 мл дихлорэтана. После двухчасового набухания сополимера при комнатной температуре без перемешивания в колбу добавляют 7,5 г параформа и 8,0 г хлористого цинка. Реакционную смесь нагревают до 65...70°C и пропускают в нее хлористый водород в течение 10 ч при перемешивании. Избыток хлористого водорода отводят через холодильник и поглощают водой. Работу следует проводить в вытяжном шкафу на установке, изображенной на рисунке 23.

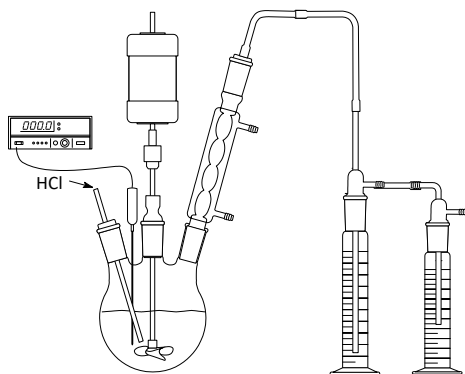


Рисунок 23. Установка для хлорметилирования сополимера стирола с дивинилбензолом

По окончании реакции хлорметилированный сополимер отфильтровывают, промывают метиловым спиртом, а затем водой до исчезновения реакции на ион хлора (реакция с 1%-ным раствором азотнокислого серебра). Промытый хлорметилированный сополимер высушивают при 70...80°C.

Согласно рецептам 2 и 3, навеску сополимера стирола с дивинилбензолом помещают в трехгорлую колбу с мешалкой, обратным холодильником и термометром (рис. 23). Заливают в колбу часть монохлордиметилового эфира. Соплимер набухает в течение 3 ч при комнатной температуре без перемешивания.

После этого в колбу добавляют оставшийся монохлордиметилвый эфир, включают мешалку, добавляют катализатор и проводят хлорметилирование в течение 6 ч при 60°C, нагревая колбу на водяной бане. Затем хлорметилированный сополимер тщательно промывают сначала дистиллированной водой, а затем спиртом до исчезновения в промывном спирте ионов  $\text{Cl}^-$ , что определяется по реакции с азотнокислым серебром.

Промытый хлорметилированный сополимер высушивают при температуре около 80°C и используют для аминирования.

Для хлорметилирования можно использовать сополимеры стирола с разным содержанием дивинилбензольных звеньев (с разной степенью сшивки – 6, 8, 10, 12%), гелевой или пористой структуры.

### Методика проведения аминирования хлорметилированного сополимера

В табл. 73 приведены рецепты для получения анионитов АВ аминированием хлорметилированного сополимера.

Таблица 73. Рецепты для получения анионитов АВ

Компоненты	Рецепт			
	1	2	3	4
Хлорметилированный сополимер, г	5	10	10	10
Растворитель для набухания	Диоксан, 50 мл	–	Пиридин, 10 г	Метилаль, 50 мл
Аминирующий реагент	20%-ный спиртовый триметиламин, 29 мл	Пиридин, 20 г	Пиридин, 10 г	20%-ный спиртовый триметиламин, 30 мл
Условия аминирования	5 ч при 40°C	4 ч при 100°C	4 ч при 100°C	4 ч при 40°C
Условия промывки анионита	1) до pH = 7 водой; 2) 24 ч в 4%-ном NaOH	1) 15%-ный HCl; 2) до pH=7 дистиллированной водой	1) подкисленной водой; 2) водой до отсутствия пиридина	

Согласно рецептам 1–4, хлорметилированный сополимер помещают в ампулу, наливают доксан (в рецепте 1) или метилаль (в рецепте 4) и выдерживают при комнатной температуре для набухания. После набухания добавляют 20%-ный спиртовой раствор триметиламина (на 1 моль хлорметилированного сополимера требуется 5 молей триметиламина). Ампулу запаивают и нагревают реакционную смесь при 40°C в течение 4...5 ч. Полученный продукт промывают водой до нейтральной реакции, заливают 50 мл 4%-ного раствора едкого натра и выдерживают в течение суток. Затем снова промывают водой до нейтральной реакции и высушивают. Получается полимер, обладающий свойствами анионита.

Согласно рецептам 2 и 3, в трехгорлую колбу с обратным холодильником, термометром и мешалкой загружают хлорметилированный сополимер стирола и дивинилбензола, приливают пиридин. Согласно рецепту 2, приливают все расчетное количество пиридина и нагревают реакционную смесь при 100°C и перемешивании 4 ч. Согласно рецепту 3, вначале загружают половину расчетного количества пиридина и выдерживают реакционную массу при комнатной температуре без перемешивания для набухания. Затем заливают вторую половину расчетного количества пиридина и нагревают реакционную смесь при 100°C 4 ч при перемешивании. По окончании аминирования содержимое колбы охлаждают до комнатной температуры. Аминированный сополимер отфильтровывают на воронке Бюхнера вначале 15%-ной соляной кислотой (для удаления избытка пиридина), а затем водой до нейтральной реакции промывных вод и исчезновения запаха пиридина.

Промывной продукт сушат при 80...90°C до влажности 50% (в течение 2...3 ч) и аминируют.

### **Определение статической обменной емкости анионита**

В коническую колбу емкостью 250 мл отвешивают на аналитических весах 1,0 г анионита (в пересчете на сухой продукт) в ОН-форме, приливают к нему из бюретки 200 мл 0,1 н. соляной кислоты и оставляют на 24 ч, периодически взбалтывая смесь. На следующий день анионит отфильтровывают от жидкой фазы, отбирают пипеткой 25 мл фильтрата и титруют 0,1 н. едким натром, добавив несколько капель индикатора.

COE (в мг-экв/г) рассчитывают по формуле

$$\text{COE} = \frac{\left(200 \cdot K - \frac{200}{25} \cdot V \cdot K_1\right) \cdot 0,00365 \cdot 1000}{36,5 \cdot g} = \frac{200 \cdot K - 8 \cdot V \cdot K_1}{10 \cdot g},$$

где  $V$  – объем 0,1 н. раствора NaOH, израсходованный на титрование, мл;  $K$  – поправка на нормальность 0,1 н. раствора HCl;  $K_1$  – поправка на нормальность 0,1 н. раствора NaOH; 0,00365 – титр 0,1 н. раствора HCl; 36,5 – молекулярный вес HCl;  $g$  – навеска анионита, г.

## Задание

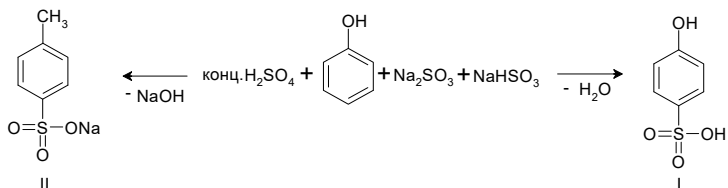
1. Получить хлорметилированный сополимер (ХМС) стирола с дивинилбензолом по одному из рецептов.
2. Определить выход хлорметилированного сополимера в г и в % от исходного сополимера.
3. Определить содержание хлора в ХМС по методу Шенка и Пауэла.
4. Написать схему получения ХМС.
5. Получить анионит по одному из рецептов.
6. Определить выход анионита в г и % от загруженного ХМС.
7. Определить статическую обменную емкость анионита.
8. Написать схему образования анионита.



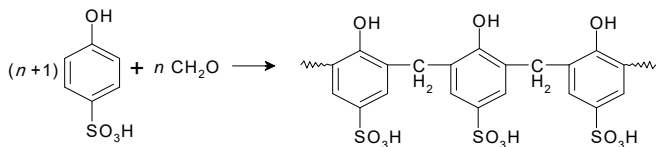
## 1.5. Получение сильнокислотного ионита

Сильнокислотный катионит КУ-1 получают поликонденсацией *p*-фенолсульфокислоты или натриевой соли *p*-фенолсульфокислоты с формальдегидом. В реакционной массе последовательно протекает ряд процессов.

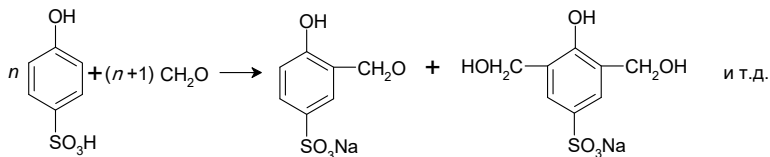
- Получение *p*-фенолсульфокислоты (I) или ее натриевой соли (II):



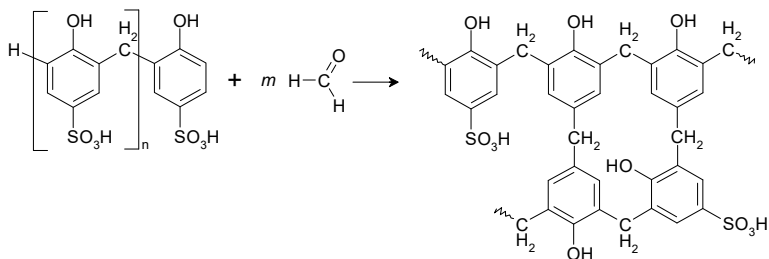
- Поликонденсация *p*-фенолсульфоислоты с формальдегидом с образованием линейного продукта поликонденсации в условиях кислотного катализа;



или поликонденсация натриевой соли *p*-фенолсульфокислоты с формальдегидом с образованием первичных продуктов конденсации в условиях основного катализа:

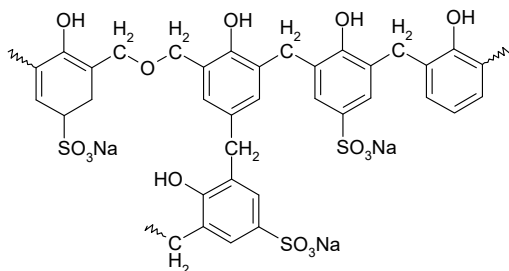


- Вторая стадия поликонденсации с образованием полимера трехмерной структуры. Часть ионогенных групп при этом отщепляется и выделяется серная кислота:





или



Чтобы уменьшить количество отщепляющихся ионогенных групп *p*-фенолсульфокислоту или ее натриевую соль частично заменяют свободным фенолом.

В таблице 74 приведены рецепты и условия для получения сильно-кислотного катионита КУ-1.

Таблица 74. Рецепты для получения катионита КУ-1

Компоненты	Рецепт 1	Рецепт 2	Рецепт 3	Рецепт 4	Рецепт 5	Рецепт 6
Фенол	31,33 г (0,3 моля)	31,33 г (0,3 моля)	94 г	55,6 г	94 г	94 г
Формальдегид	51 г (1,7 моля) в виде формалина	Параформ, 25 г; вода, 3,8 г	Формалин 36%-ный, 83 мл	Формалин 36%-ный, 42 мл (0,5 моля)	Формалин 36%-ный, 250 мл (3 моля)	Формалин 36%-ный, 167 мл (2 моля)
Сульфорирующий реагент	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (97...100%- ная), 32,66 г (0,3 моля)	NaHSO <sub>3</sub> (безводн.), 8,6 г; Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (безводн.), 10,5 г	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> конц., 62 мл (118 г; 1,1 моля)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> конц., 36,7 мл (69,9 г)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> конц., 28 мл (51 г)	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , 63 г; NaOH 28%-ной, 100 мл
Условия сульфирования	2...3 ч при 105...110°C	1...2 ч при 45...100°C	4 ч при 95°C	4 ч при 95°C	4 ч при 95°C Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> до pH = 7	1...2 ч при 45...50°C
Условия поликонденсации первой ступени	1 ч при 40...45°C	3 ч при 90...100°C	1 ч при 50°C	1 ч при 1) 30...35°C 2) 65°C	3 ч при 95...100°C, NaOH 20%-ный, 40 мл	4...5 ч при 95°C
Условия поликонденсации второй ступени	24 ч при 90...100°C	16 ч при 150°C	12 ч при 105°C	12 ч при 80°C	24 ч при 105°C	24 ч при 105°C

## Методика проведения синтеза КУ-1

Согласно рецепту 1, в трехгорлую колбу с обратным холодильником, капельной воронкой, термометром и мешалкой загружают навеску фенола и постепенно из капельной воронки добавляют серную кислоту с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси была не выше 105...110°C. После ввода всей кислоты сульфирование продолжают при этой же температуре 2...3 ч. Затем реакционную смесь охлаждают до 40...45°C. Постепенно при работающей мешалке вводят раствор формальдегида (формалин) и выдерживают реакционную смесь при указанной температуре в течение 1 ч. Затем смесь выливают в фарфоровую чашку, которую помещают в термощкаф для завершения процесса поликонденсации и образования трехмерной структуры катионита. Вторую стадию поликонденсации осуществляют в течение 24 ч при 90...100°C, при этом катионит теряет 15...17% первоначальной массы и приобретает черный цвет. Далее катионит тщательно отмывают от свободной серной кислоты (до содержания  $\text{H}_2\text{SO}_4$  не более 0,008%) и сушат на воздухе.

Согласно рецепту 2, в трехгорлую колбу с обратным холодильником, термометром и мешалкой вносят навеску фенола, расплавляют его при 40...45°C, затем загружают бисульфит натрия, сульфит натрия, параформальдегид и воду (если перед загрузкой следует хорошо измельчить). Реакционную смесь тщательно перемешивают, при этом протекает экзотермическая реакция и температура может достигать 100°C. Реакцию проводят при 90...100°C до образования вязкого сиропа, который выливают в фарфоровую чашку или на жестяной противень и отверждают в термощкафу в течение 3 ч при 100°C и 16 ч при 150°C. Готовую смолу измельчают и просеивают, отбирая фракцию с размером частиц 0,3...2 мм. Просеянный катионит отмывают водой от свободных солей и сушат на воздухе.

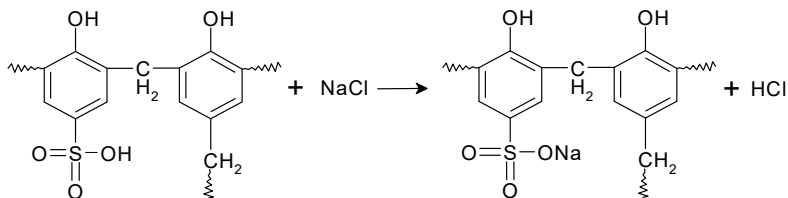
Согласно рецепту 3, в трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, вносят навеску фенола, расплавляют его при 40...45°C, затем малыми порциями вливают в колбу

концентрированную серную кислоту. При перемешивании реакционную смесь выдерживают при 95°C 4 ч. Полученную *п*-оксибензолсульфокислоту охлаждают до 50°C, после чего при перемешивании в колбу медленно загружают формалин. Температура смеси повышается и содержимое колбы превращается в гель коричнево-красного цвета. Гель выливают в фарфоровую ступку, измельчают до частиц размером 0,5...2 мм, нейтрализуют насыщенным раствором соды и отверждают в сушильном шкафу при 105°C в течение 12 ч.

Получают сульфокатионит в виде натриевой соли (R-Na). Определяют выход катионита и его динамическую обменную емкость (ДОЕ) в мг-экв/г.

### Определение динамической обменной емкости катионита

В основе определения динамической обменной емкости (ДОЕ) катионита лежит реакция:



В стеклянную колонку (рис. 24) вводят около 15 мл катионита с диаметром частиц 0,5...2 мм, набухшего в воде.

Затем катионит обрабатывают в такой последовательности:

- 500 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты (регенерация);
- 500 мл дистиллированной воды (промывка);
- 500 мл едкого натра (обмен);
- 500 мл дистиллированной воды (промывка).

Скорость подачи растворов составляет 10...20 мл/мин. Через слой катионита, подготовленного описанным способом, пропускают 500 мл 1 н. раствора соляной кислоты со скоростью 5 мл/мин. При этом ионообменная смола переходит в форму R-H. Избыток кислоты удаляют

промывкой дистиллированной водой до исчезновения кислотной реакции промывных вод (индикатор – метиловый красный).

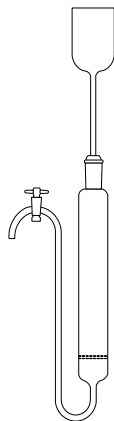


Рисунок 24. Прибор для определения ДОЕ ионита

Затем через колонку со скоростью 2 мл/мин пропускают 0,1 н. раствор хлористого натрия до исчезновения кислотной реакции выходящего из колонны раствора.

Количество образовавшейся соляной кислоты определяют титрованием 0,1 н. раствором едкого натра в присутствии метилового красного. Определение обменной емкости проводят трижды. Затем катионит промывают водой (250 мл), количественно переносят на стеклянный фильтр № 1, сушат при 150°C до постоянной массы и рассчитывают ДОЕ по формуле

$$\text{ДОЕ}_{\text{NaCl}} = \frac{0,1 \cdot V}{g}, \text{ мг-экв/г R-Na,}$$

где  $V$  – объем 0,1 н. раствора едкого натра, израсходованный на титрование выходящего из колонны раствора, мл;  $g$  – количество сухого ионита, г.

Согласно рецепту 4, получают сильнокислотный катионит КУ-1 в виде гранул. Для этого в трехгорлую колбу загружают фенол, расплавляют его при 40...45°C, медленно приливают в колбу концентрирован-

ную кислоту. При перемешивании реакционную смесь выдерживают при 95°C 4 ч.

В химический стакан, снабженный быстро вращающейся мешалкой, термометром и капельной воронкой и помещенный в водяную баню, при перемешивании вливают расплавленную *p*-оксибензолсульфокислоту (температура плавления 50°C), охлаждают ее до 30°C. Затем по каплям добавляют формалин. При этом температура смеси не должна превышать 50...55°C, а к концу введения формалина температура должна равняться примерно 35°C. Продукт поликонденсации используют далее для получения катионита в виде гранул.

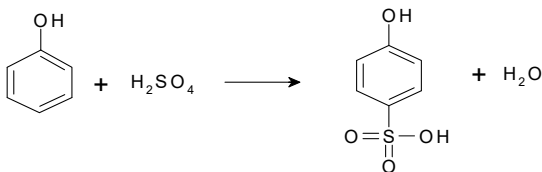
В химический стакан емкостью 1 л, снабженный пропеллерной мешалкой со скоростью вращения 100...110 об/мин, вливают при перемешивании 600 мл минерального масла. Масло нагревают до 65°C и прибавляют к нему предварительно полученный продукт поликонденсации *p*-оксибензолсульфокислоты с формальдегидом. Смесь выдерживают в течение 1 ч при 65°C, затем охлаждают. Гранулы отделяют и промывают на воронке Бюхнера бензолом (500 мл) и горячим 0,2%-ным раствором некаля (1000 мл). Затем катионит нейтрализуют насыщенным раствором соды, промывают водой и сушат 12 ч при 80°C.

Определяют выход катионита в г, ДОЕ (как описано для рецепта 3).

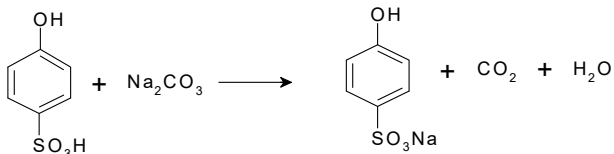
Размер гранул катионита зависит от типа мешалки, скорости перемешивания, соотношения объемов масла и смолы. Катионит в виде гранул оказывает меньшее сопротивление потоку жидкости, протекающему через колонну, чем материал с перпендикулярным размером частиц, и имеет большую механическую прочность.

Согласно рецепту 5, сильноокислотный катионит КУ-1 получают поликонденсацией *p*-оксибензолсульфокислоты фенола и формальдегида в щелочной среде. Схему протекания этого процесса можно представить следующими реакциями.

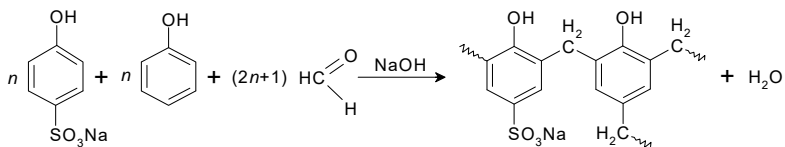
1. Получение *p*-оксибензолсульфокислоты:



2. Получение натриевой соли *p*-оксибензолсульфокислоты:



3. Поликонденсация натриевой соли *p*-оксибензолсульфокислоты и фенола с формальдегидом в щелочной среде:



Первую стадию процесса – получение *p*-оксибензолсульфокислоты – проводят по методике, описанной для рецепта 3. После охлаждения *p*-оксибензолсульфокислоты до 50°C при непрерывном перемешивании в реакционную массу осторожно всыпают соду, избегая сильного вспенивания. Нейтрализацию реакционной массы контролируют с помощью лакмусового индикатора. В результате нейтрализации реакционная смесь приобретает кашицеобразное состояние. Если каша получилась слишком густой или часть соды не растворилась, можно добавить 100 мл воды. К полученной на второй стадии каше натриевой соли *p*-оксибензолсульфокислоты добавляют 20%-ный раствор едкого натра и 36%-ный формалин. Мешалку выключают и извлекают из колбы, а содержимое колбы нагревают до 95°C. По достижении

этой температуры состав становится прозрачным и через несколько минут превращается в гель, который выдерживают при 100°C 4 ч. Мягкую гелеобразную реакцию массу извлекают из колбы, измельчают и отверждают в сушильном шкафу при 105°C в течение 24 ч. Сухой катионит в натриевой форме измельчают до частиц размером 0,5...2 мм.

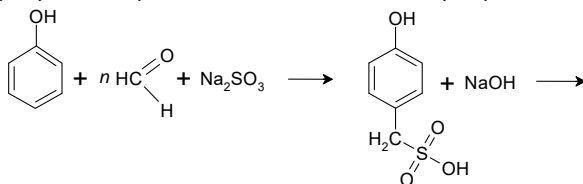
Определяют выход катионита и ДОЕ по вышеописанной (для рецепта 3) методике.

Согласно рецепту 6, в трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником, термометром и мешалкой, смешивают расплавленный фенол с предварительно приготовленной отдельно смесью из 36%-ного формалина, безводного сульфита натрия и 20%-ного водного раствора едкого натра. Смесью выдерживают при 95°C до тех пор, пока не образуется гель (4...5 ч).

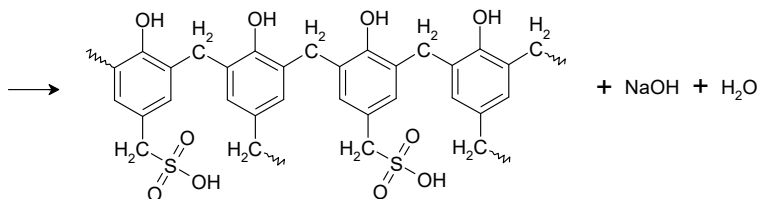
Полученный гель красного цвета извлекают из колбы, измельчают, помещают на противень и отверждают в сушильном шкафу при 105°C в течение 24 ч.

Катионит КУ-1 в натриевой форме измельчают до частиц размером 0,5...2 мм. Определяют выход катионита и ДОЕ в мг-экв/г R-ONa.

При взаимодействии фенола с формальдегидом и сульфитом натрия образуется натриевая соль *p*-оксибензолсульфокислоты:



Натриевая соль *p*-оксибензолсульфокислоты затем реагирует с формальдегидом и фенолом с образованием катионита:



Равновесное содержание влаги составляет 20...25%.

## Задание

1. Получить катионит КУ-1 по одному из рецептов.
2. Определить выход катионита и ДОЕ.
3. Написать схемы протекания реакций на всех стадиях синтеза катионита и при определении его обменной емкости.

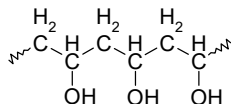




## Глава 2. Получение поливинилового спирта и его производных

### 2.1. Особенности образования поливинилового спирта

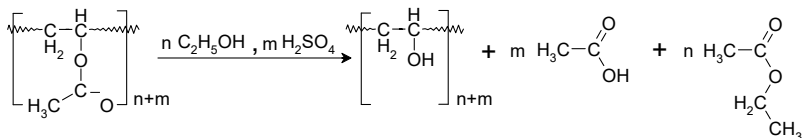
Поливиниловый спирт



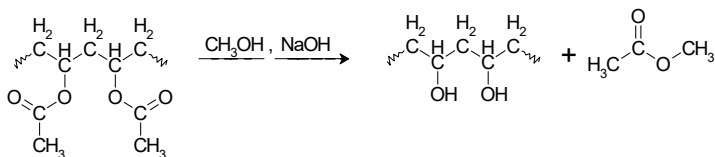
представляет собой белый порошок, растворимый в воде и нерастворимый в спирте и других органических растворителях.

В промышленности поливиниловый спирт получают омылением поливинилацетата минеральной кислотой (кислотный метод) или щелочью (щелочной метод), а также в спиртовой среде в присутствии каталитических количеств щелочи – щелочным алкоголизом при температуре 20...60 °С в зависимости от метода.

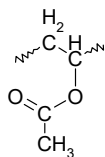
Процесс щелочного омыления протекает по схеме:



В процессе каталитического алкоголиза щелочь является только катализатором и процесс можно представить схемой:



Практически омыление поливинилацетата не идет до конца, поэтому в поливиниловом спирте всегда содержится некоторое количество звеньев:



содержание которых влияет на качество готового продукта (на растворимость его в воде и органических растворителях и др.), а если поливиниловый спирт используют для получения поливинилацеталей, то и на качество последних.

О качестве поливинилового спирта, применяемого для технических целей, судят по количеству содержащихся в нем ацетатных групп, растворимости в воде и содержанию летучих соединений.

Кислотное число его должно быть не более 10, содержание ацетатных групп – не более 3,9%, содержание летучих – не более 5%.

Поливиниловый спирт, получаемый щелочным алкоголизом, выпускается 8 марок: ПВС-5/2, ПВС-5/3, ПВС-6/4 и т. д., отличающихся вязкостью 4%-ного раствора (в сП) от 6...9 для ПВС-5/2 до 17...25 для ПВС-9/27 и содержанием ацетатных групп от 0,8 до 27,0%. В обозначении марки числитель дроби – десятикратное значение вязкости ( $\eta$ ), а знаменатель – максимальное содержание ацетатных групп.

Частично омыленный поливинилацетат (ПВС-9/27) «Сольвар» получают введением меньшего количества щелочи и прекращением реакции путем добавления кислот – ортофосфорной, муравьиной и др.

Почти полностью омыленный поливинилацетат с содержанием ацетатных групп не более 0,7 производят для изготовления синтетического волокна, обладающего высокой устойчивостью к истиранию, химической стойкостью, низкой теплопроводностью, гигроскопичностью.

Поливиниловый спирт – один из важнейших промышленных полимеров с разнообразным применением. Он применяется не только для производства волокна и поливинилацеталей, но и в качестве стабилизатора при суспензионной полимеризации различных мономеров, для шлихтовки пряжи в текстильной промышленности, для повы-

шения прочности бумаги, для изготовления пленок, для замены желатина в офсетной печати и пищевой промышленности, в клеевых композициях.

## 2.2. Получение поливинилового спирта кислотным гидролизом поливинилацетата

В табл. 75 приведены рецепты и условия получения поливинилового спирта кислотным гидролизом поливинилацетата.

Таблица 75. Рецепты и условия получения поливинилового спирта кислотным гидролизом поливинилацетата

Компоненты	Рецепты				
	1	2	3	4	5
Поливинилацетат, г	15	12,5	30	10	10
Растворитель	Этанол, 85 мл	Метанол, 37,5 г	Этанол, 152 г	Этанол, 85 г	Этанол, 100 г
Кислота	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 5 г в 20 мл этанола	β-нафталинсульфокислота (тригидрат), 0,8 г	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> конц., 11 г в этаноле, 18 г	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ρ = 1,84 г/см <sup>3</sup> ), 5,5 г в этаноле, 15 г (*в расчете на 100%-ную кислоту)	HCl (ρ = 1,19 г/см <sup>3</sup> ), 3,3 г
Температура процесса, °C	60	65	60	1) 20°C или 2) кипящая водяная баня	1) 20°C или 2) кипящая водяная баня
Продолжительность, ч	17	12...14	15...20	1) 40...50 или 2) 4...5	1) 40...50 или 2) 4...5

### Методика получения поливинилового спирта кислотным гидролизом поливинилацетата

Согласно рецепту 1, в трехгорлую колбу с обратным холодильником, термометром и мешалкой, вносят 15 г H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в 20 мл спирта при нагревании на водяной бане и приливают раствор 5 г H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в 20 мл спирта.

Смесь реагентов нагревают при перемешивании (300...400 об/мин) при 60°C в течение 17 ч (работа может выполняться с небольшими

перерывами). Постепенно происходит осаждение поливинилового спирта. Порошкообразный осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают этанолом до нейтральной реакции и высушивают в вакуум-сушильном шкафу при 30...40°C и остаточном давлении 500...600 мм рт. ст. В случае образования в ходе реакции геля последний растворяют в минимальном количестве воды и переосаждают спиртом при нагревании.

Согласно рецепту 2, в трехгорлую колбу загружают 50 г метанольного раствора поливинилацетата (12,5 г поливинилацетата и 37,5 г метанола или 25%-ный раствор поливинилацетата в 99,7%-ном метаноле) и добавляют 0,8 г  $\beta$ -нафталинсульфокислоты. Реакционную массу интенсивно перемешивают и кипятят при 65°C. Через 12...14 ч образуется поливиниловый спирт в виде суспензии. Суспензию отфильтровывают, осадок на фильтре промывают безводным метанолом и высушивают на воздухе (в вытяжном шкафу) или в эксикаторе над хлористым кальцием.

Согласно рецепту 3, в трехгорлую колбу с обратным холодильником, мешалкой, термометром и капельной воронкой загружают предварительно приготовленный раствор из 30 г поливинилацетата в 152 г этилового спирта (раствор может быть приготовлен также непосредственно в трехгорлой колбе). 11 г концентрированной серной кислоты разбавляют 18 г этанола и помещают в капельную воронку. Включают мешалку и при непрерывном перемешивании из капельной воронки постепенно, по каплям, вводят спиртовой раствор серной кислоты. По окончании загрузки серной кислоты содержимое колбы постепенно в течение 30 мин нагревают при 60°C и непрерывном перемешивании, реакцию ведут 15...20 ч. Реакцию заканчивают в тот момент, когда в фильтрате, разбавленном удвоенным количеством воды, не обнаруживается мути, что указывает на отсутствие неизмененного поливинилацетата.

По окончании реакции содержимое колбы охлаждают до комнатной температуры. Поливиниловый спирт отфильтровывают на воронке Бюхнера, затем несколько раз промывают декантацией от серной кислоты этиловым спиртом и вновь фильтруют. Промывание ведут до нейтральной реакции промывного спирта, определяемой по метиловому оранжевому. Промытый поливиниловый спирт отжимают на фильтровальной бумаге и сушат в вакуум-сушильном шкафу при 45...45°C до постоянного веса.

Иногда поливиниловый спирт в процессе образования не выпадает в осадок, а остается в растворе. В этом случае содержимое колбы пред-

ставляет собой вязкую прозрачную массу или гель. В этом случае контролем окончания реакции является полная растворимость продукта в воде с образованием прозрачного раствора. При добавлении в такой раствор этанола выпадает поливиниловый спирт.

Полученный вязкий продукт или гель растворяют в небольшом количестве воды, нейтрализуют серную кислоту и осаждают поливиниловый спирт этанолом. Отстоявшийся белый порошкообразный осадок поливинилового спирта отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают спиртом и сушат, как описано выше.

Согласно рецепту 4, в качестве катализатора используется концентрированная серная кислота ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ), загрузку которой рассчитывают, исходя из навески поливинилацетата: на 10 г поливинилацетата необходимо 5,5 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (в расчете на 100%-ную кислоту). Расчетную навеску серной кислоты предварительно разбавляют 15 мл этилового спирта и используют далее для загрузки в колбу. Навеску поливинилацетата помещают в трехгорлую колбу с обратным холодильником, термометром и мешалкой, растворяют при 65...70°C в этиловом спирте. Суммарная загрузка спирта составляет 100 г на 10 г загруженного поливинилацетата, включая и те 15 мл, взятые из расчетного количества (из 100 г) ранее на приготовление раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В реакционной колбе затем раствор поливинилацетата охлаждают до 30°C и при перемешивании к нему добавляют катализатор.

Реакционную смесь выдерживают при комнатной температуре в течение 40...50 ч, после чего поливиниловый спирт выпадает в виде геля. Отделившуюся сверху жидкость сливают, а гель растворяют в горячей воде (60...70°C) и осаждают при перемешивании в 350...400 мл ацетона или этилового спирта. Осажденный продукт промывают 3–4 раза небольшими порциями (~50 мл) ацетона или этилового спирта при перемешивании в колбе или в стакане, отфильтровывают и снова переосаждают. Продукт сушат в вакуум-шкафу при 50...60°C до постоянной массы.

Поскольку проведение процесса при комнатной температуре требует значительной продолжительности, целесообразно после добавле-

ния катализатора проводить омыление поливинилацетата при нагревании реакционной колбы на кипящей водяной бане и интенсивном перемешивании реакционной смеси в течение 4...5 ч. Выпавший полимер затем отфильтровывают по методике, описанной выше для низкотемпературного режима.

Согласно рецепту 5, получение поливинилового спирта проводят по методике, описанной выше для рецепта 4, как при низкотемпературном режиме (40...50 °C при комнатной температуре), так и при высокотемпературном (4...5 ч на кипящей водяной бане). Методика выделения и очистки поливинилового спирта та же, что и для рецепта 4. Отличительной особенностью рецепта 5 является использование концентрированной соляной кислоты (вместо серной) в качестве катализатора.

## 2.3. Получение поливинилового спирта щелочным гидролизом поливинилацетата

В табл. 76 приведены рецепты и условия получения поливинилового спирта щелочным гидролизом поливинилацетата.

Таблица 76. Рецепты и условия получения поливинилового спирта щелочным гидролизом поливинилацетата

Компоненты	Рецепты			
	1	2	3	4
Поливинилацетат (ПВА), г	15	15	30	100
Спирт для растворения ПВА, г	Этанол или метанол, 35	Этанол или метанол, 35	Этанол или метанол, 90	Этанол, 1450
Температура, °C	20	20	20	1) 30...35; 2) 30...35; 3) При кипении
Продолжительность, мин	120...180	120...180	90...120	1) 40...50; 2) 50...60; 3) 30

## **Методика получения поливинилового спирта щелочным гидролизом поливинилацетата**

Согласно рецептам 1 и 2, в трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой и капельной воронкой, помещают 100 мл спиртового раствора щелочи (в рецепте 1 – раствор едкого кали, а в рецепте 2 – едкого натра). При комнатной температуре и интенсивном перемешивании приливают по каплям из капельной воронки 50 г спиртового раствора поливинилацетата. По мере омыления поливинилацетата поливиниловый спирт осаждается из раствора. Продолжительность реакции 2...3 ч. Порошкообразный осадок поливинилового спирта отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают многократно спиртом до нейтральной реакции и высушивают в вакуум-сушильном шкафу при 30...40°C и остаточном давлении 400...500 мм рт. ст. Процесс можно проводить в этаноле или метаноле.

Согласно рецепту 3, готовят раствор 22,5 г едкого кали в 190 г этанола или метанола, а навеску 30 г поливинилацетата растворяют в 90 г спирта. Спиртовой раствор щелочи помещают в трехгорлую колбу с обратным холодильником, мешалкой и капельной воронкой, а в капельную воронку заливают спиртовой раствор поливинилацетата. При перемешивании и комнатной температуре из капельной воронки по каплям добавляют раствор поливинилацетата. Реакция омыления при комнатной температуре идет 1,5...2 ч. Осевший на дно колбы поливиниловый спирт извлекают, промывают спиртом до нейтральной реакции промывного спирта, сушат при 40...50°C, анализируют.

Согласно рецепту 4, в реакционной колбе при 65...70°C растворяют поливинилацетат в этаноле, раствор охлаждают до 30...35°C и в колбу при интенсивном перемешивании вводят половину расчетного количества раствора щелочи (для растворения щелочи применяют часть спирта, указанного в рецептуре). Омыление ведут при 30...35°C до выпадения геля. Затем через 40...50 мин добавляют оставшуюся щелочь и продолжают омыление при 30...35°C до превращения геля в порошок. После этого смесь нагревают до кипения, и омыление продолжают при кипении в течение 30 мин. Поливиниловый спирт отфильтровывают на воронке Бюхнера. Промывают 2–3 раза декантацией небольшими порциями этанола, отфильтровывают, растворяют в горячей воде (60...70°C), причем концентрация поливинилового спирта должна быть 4...7%, и осаждают при перемешивании в ацетон или этанол. Осажденный

полимер отфильтровывают, подсушивают на воздухе, а затем сушат до постоянной массы в вакуум-шкафу при 50...60°C. Высушенный продукт анализируют.

## 2.4. Получение поливинилового спирта методом каталитического алкоголиза

В табл. 77 приведены рецепты и условия для получения поливинилового спирта каталитическим алкоголизом поливинилацетата.

Таблица 77. Рецепты и условия для получения поливинилового спирта каталитическим алкоголизом поливинилацетата

Компоненты	Рецепты			
	1	2	3	4
Поливинилацетат (ПВА), г	8,5	12...15	5	10
Спирт для растворения ПВА	Метанол, 70 мл; дистиллированная вода, 1 мл	Метанол, 85...88 г; дистиллированная вода, 3 мл	Метанол, 100 мл	Этанол, 120 г
Растворитель для щелочи, мл	Метанол, 3	Метанол, 3	1 н. раствор КОН в метаноле	Этанол, 10...15
Температура алкоголиза, °С	1) 30; 2) до 60; 3) 60	1) 30; 2) до 60; 3) 60	1) 20; 2) 20	Температура кипения смеси
Продолжительность, мин	1) 300; 2) 40; 3) 15	1) 300; 2) 60; 3) 60	1) 30; 2) 1440 (24 ч)	300...360

### Методика получения поливинилового спирта методом каталитического алкоголиза поливинилацетата

Согласно рецепту 1, навеску 8,5 г поливинилацетата и 70 мл метанола помещают в трехгорлую колбу с обратным холодильником и капельной воронкой и перемешивают до полного растворения при 30°C, после чего вводят 1 мл дистиллированной воды. При 30°C в раствор поливинилацетата из капельной воронки порциями вводят метанольный раствор щелочи.



Реакция продолжается 5 ч при 30°C до образования суспензии. После этого температуру в течение 40 мин повышают до 60°C и поддерживают ее 15 мин. Затем реакционную смесь переливают в перегонную колбу и отгоняют избыток метанола. К остатку в колбе добавляют примерно 70 мл дистиллированной воды (до полного растворения остатка) и осаждают полимер метанолом. Осадок поливинилового спирта отфильтровывают и высушивают на воздухе или в вакуум-эксикаторе над хлористым кальцием.

Согласно рецепту 2, получение поливинилового спирта проводят по методике, принципиально не отличающейся от описанной для рецепта 1, но имеющей некоторые отличия в рецепте и в режиме. Так, после добавления к раствору поливинилацетата в метаноле метанольного раствора щелочи реакция алкоголиза продолжается 5 ч при 30°C до образования суспензии поливинилового спирта. Затем в течение 1 ч повышают температуру реакционной смеси до 60°C и поддерживают ее еще 1 ч. После этого реакционную смесь переносят в колбу Вюрца и отгоняют на водяной бане примерно половину метанола. Остаток из колбы переносят в плоскодонную колбу и добавляют к нему 100 мл дистиллированной воды до полного растворения осадка и снова высаждают полимер метанолом. Поливиниловый спирт отфильтровывают на воронке Бюхнера и высушивают в вакуум-эксикаторе над прокаленным хлористым кальцием.

Согласно рецепту 3, в реакционной колбе приготавливают 5%-ный раствор поливинилацетата в метиловом спирте и при непрерывном перемешивании добавляют 2,3 мл 1 н. раствора едкого кали в метиловом спирте (4% от теоретического количества, необходимого для омыления ацетильных групп). Примерно через 0,5 ч реакционная масса за счет образовавшегося поливинилового спирта превращается в гель, а затем в суспензию в метиловом спирте. Суспензию оставляют на 1 сут, после чего образовавшийся плотный осадок отделяется от жидкости декантацией. Затем поливиниловый спирт растворяют в воде и осаждают, добавляя по каплям при интенсивном перемешивании 100 мл ацетона. Белый волокнистый продукт отделяют на воронке и остатки ацетона удаляют в вакуум-сушилке.

Согласно рецепту 4, поливиниловый спирт получают аминолизом поливинилацетата моноэтаноламином. В трехгорлой колбе с обратным холодильником, термометром, мешалкой и капельной воронкой при 65...70°C растворяют поливинилацетат в этаноле. Затем постепенно добавляют заданное количество моноэтаноламина, растворенного в 10...15 мл этанола, и проводят алкоголиз при температуре кипения реакционной массы и интенсивном перемешивании в течение 5...6 ч. Далее реакционную

массу при перемешивании охлаждают, при этом получающийся в результате реакции поливиниловый спирт образует твердую фазу, а реакционная масса представляет собой суспензию. Поливиниловый спирт отфильтровывают на воронке Бюхнера и переносят в плоскодонную колбу или стакан, где полимер промывают декантацией небольшими порциями этанола или ацетона до нейтральной реакции по фенолфталеину (для последней промывки следует применить ацетон).

Сушат поливиниловый спирт в вакуум-сушильном шкафу при  $60^{\circ}\text{C}$  до постоянной массы. Если по окончании реакции поливиниловый спирт из охлажденной смеси не выпадает в твердом виде (что указывает на недостаточную глубину аминоллиза), продукт реакции осаждают в воду или ацетон, промывают до нейтральной реакции, сушат и анализируют.

### Задание

1. Получить поливиниловый спирт по одному из рецептов.
2. Определить выход поливинилового спирта в г и % от навески исходного поливинилацетата.
3. Написать схему реакции алкоголиза поливинилацетата, протекающей при получении поливинилового спирта по выбранному рецепту.
4. В полученном полимере определить содержание гидроксильных групп по методу Верлея.
5. Определить процентное содержание остаточных ацетатных групп.
6. Определить температуру разложения полученного поливинилового спирта.
7. Определить растворимость поливинилового спирта.

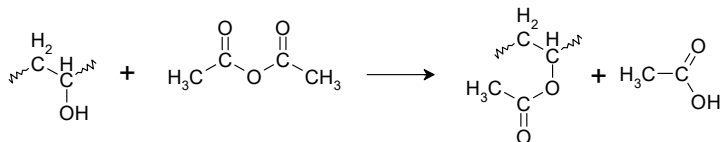


## 2.5. Анализ поливинилового спирта

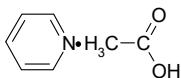
### Определение гидроксильных групп по Верлею

Две навески полимера (по 0,1...0,2 г) помещают в конические колбы с притертыми пробками и приливают в каждую по 10...15 мл смеси, состоящей из 12 вес. ч. уксусного ангидрида и 88 вес. ч. перегнанного над оксидом бария пиридина. Параллельно ставят контрольный опыт без навески. Притертые пробки закрепляют и колбы нагревают на водяной бане при 60°C в течение 0,5...2 ч (в зависимости от количества OH-групп и растворимости полимера). После охлаждения во все три колбы добавляют равные объемы дистиллированной воды и титруют образовавшуюся уксусную кислоту 0,5 н. раствором NaOH в присутствии фенолфталеина.

Уксусный ангидрид реагирует с гидроксильными группами по схеме:



Выделившаяся уксусная кислота образует с пиридином соль



, устойчивую в безводной среде и быстро разлагающуюся при добавлении воды. Путем связывания кислоты пиридином устраняется возможность гидролиза образовавшегося эфира.

Процентное содержание гидроксильных групп (x) вычисляют по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot 0,0085}{g} \cdot 100,$$

где  $V_1$  – объем 0,5 н. раствора NaOH, израсходованный в контрольном опыте, мл;  $V_2$  – объем 0,5 н. раствора NaOH, израсходованный на титро-

вание пробы с навеской, мл; 0,0085 – коэффициент, выражающий количество гидроксильных групп (в г), соответствующее 1 мл 0,5 н. раствора NaOH;  $g$  – навеска испытуемого вещества, г;  $K$  – поправочный коэффициент к титру раствора NaOH.

### Определение ацетатных групп

В коническую колбу емкостью 200...250 мл берут точную навеску вещества 2...2,5 г, растворяют ее в десятикратном количестве дистиллированной воды и титруют 0,5 н. раствором едкого натра в присутствии фенолфталеина (с целью нейтрализации пробы). Затем к нейтрализованной пробе прибавляют 15...20 мл 0,5 н. раствора NaOH и кипятят раствор с обратным холодильником около 2 ч. После охлаждения избыток щелочи оттитровывают 0,5 н. раствором HCl, добавив несколько капель фенолфталеина. Одновременно проводят контрольный опыт без навесок.

Процентное содержание ацетатных групп ( $y$ ) вычисляют по формуле

$$y = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot 0,0295}{g} \cdot 100,$$

где  $V_1$  – объем 0,5 н. раствора HCl, израсходованный на титрование контрольной пробы, мл;  $V_2$  – объем 0,5 н. раствора HCl, израсходованный на титрование пробы с навеской, мл; 0,0295 – коэффициент, выражающий количество ацетатных групп  $\text{—O—C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ , соответствующее 1 мл

0,5 н. раствора NaOH;  $g$  – навеска вещества, г;  $K$  – поправка к нормальности 0,5 н. раствора HCl.

### Определение растворимости в воде

Около 0,5 г поливинилового спирта помещают в колбу, заливают восьмикратным количеством дистиллированной воды и нагревают при температуре не выше 50°C при помешивании. Раствор не должен содержать взвеси нерастворимого остатка и набухших частиц.

## Определение температуры разложения полимеров

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

Часто температура разложения является единственной характеристикой полимеров, не плавящихся и не размягчающихся при нагревании. Для определения температуры разложения нет единого метода. Так, для определения температуры разложения существует свой метод, основанный на изменении цвета реактивной бумаги конго красного цвета под действием выделяющегося хлористого водорода при температуре разложения поливинилхлорида (порошкообразного или пластифицированного пластиката). Термостабильность поливинилхлорида можно определять с помощью комбинированного дифференциального термо- и газового анализа.

Существует, однако, более общий и точный способ определения температуры разложения полимеров, сущность которого заключается в следующем.

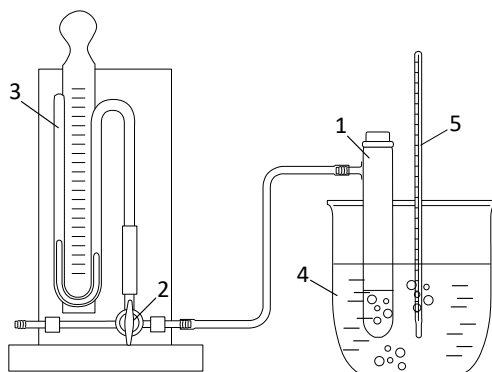


Рисунок 25. Схема прибора для определения температуры разложения полимеров:

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

В пробирку прибора (рис. 25) помещают 1 г исследуемого полимера. Пробирка 1 через трехходовой кран 2 соединяется с ртутным манометром 3, свободный конец которого сообщается с атмосферой. Пробирка нагревается в бане 4 с теплоносителем. На расстоянии 10 мм от пробирки помещают термометр 5. Испытание начинается с момента включения обогрева бани и состоит в определении ее температуры и давления в ртутном манометре через определенные промежутки времени. По результатам испытания составляют график изменения температуры (рис. 26, кривая 1) и давления (рис. 26, кривая 2) в ртутном манометре через определенные промежутки времени.

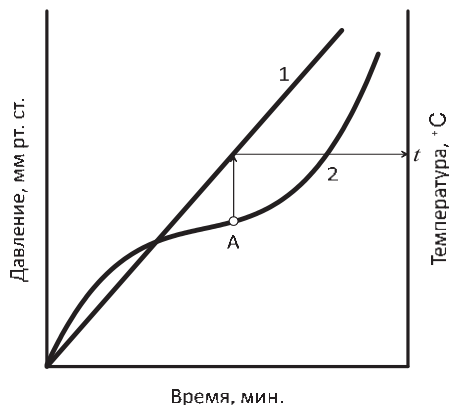


Рисунок 26. График зависимости температуры (1) и давления (2) от времени

В момент разложения полимера давление резко возрастает, что сопровождается скачкообразным изменением хода кривой (точка A на рис. 26). Этому моменту соответствует определенная температура разложения полимера  $t$ , которая определяется графически на кривой изменения температуры. На точность определения температуры разложения влияет равномерность подъема температуры.

Прибор может быть оснащен самопишущим автоматическим потенциометром и датчиком давления индуктивного типа.

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

## 2.6. Получение поливинилацеталей

### Особенности протекания процесса ацеталирования

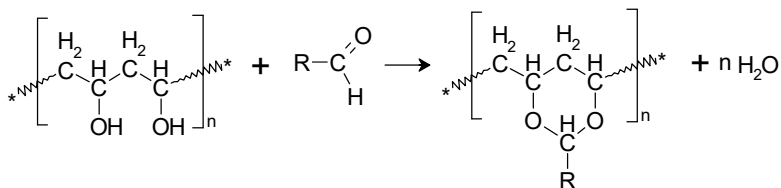
Поливинилацетали – важнейшие производные поливинилового спирта. Получение поливинилацеталей осуществляют двумя способами. Согласно первому способу, в качестве исходного полимера используется поливинилацетат. В реакционном объеме последовательно протекают реакции омыления поливинилацетата и ацеталирования образовавшегося поливинилового спирта. В этом процессе катализатор омыления является также и катализатором конденсации альдегида с поливиниловым спиртом. Поскольку для реакции используют спиртовой раствор поливинилацетата, процессы омыления и ацеталирования протекают в гомогенной среде (в спирте). Образовавшийся поливинилацеталь также находится в растворе.

Согласно второму способу, в качестве исходного полимера используется поливиниловый спирт в виде водного раствора, который конденсируется с альдегидом с образованием поливинилацетала. В этом процессе ацеталирование протекает в гетерогенной среде (воде), в которой образовавшийся поливинилацеталь нерастворим и выпадает в осадок.

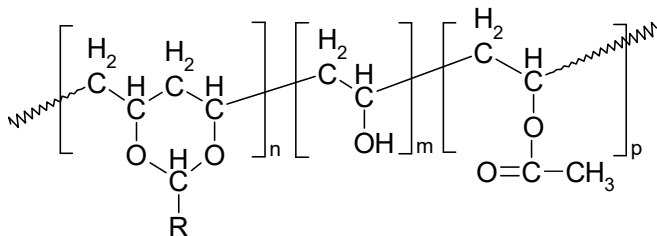
Второй способ наиболее распространен, так как сопровождается образованием продуктов более высокой степени чистоты.

Скорость реакции ацеталирования зависит от температуры и кислотности среды, а степень ацеталирования – от соотношения компонентов, природы альдегида и продолжительности реакции. Наибольшей реакционной способностью обладают низшие альдегиды (муравьиный и уксусный).

Получение поливинилацеталей реакцией ацеталирования поливинилового спирта альдегидами (муравьиным, уксусным, масляным, бензальдегидом, фурфуролом) в присутствии катализатора (минеральной кислоты) можно представить схемой



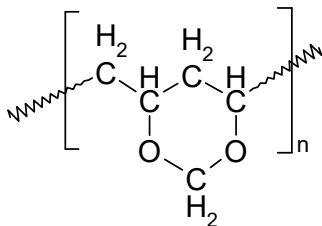
Все поливинилацетали, кроме ацетальных групп, содержат в полимерной цепи гидроксильные и ацетальные группы, поэтому их более точное строение может быть представлено в виде сополимера:



Свойства поливинилацеталей могут в значительной степени меняться в зависимости от соотношения функциональных групп, химического строения альдегида, количества катализатора, а также молекулярного распределения. Учитывая влияние указанных факторов, можно в широких пределах изменять свойства поливинилацеталей. Так, известно, что число углеродных атомов в составе альдегида определяет теплостойкость (чем больше атомов углерода, тем ниже теплостойкость), относительное удлинение, прочность на разрыв (последняя падает с увеличением числа атомов углерода, а удлинение возрастает).

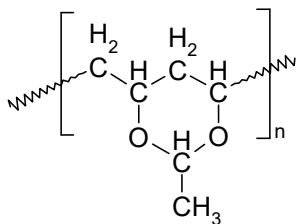
Важнейшими из поливинилацеталей, имеющих большое практическое значение, являются:

1. Поливинилформаль (содержит 68...72% звеньев винилформалья; 26...29% звеньев винилового спирта; 2...3% винилацетата):

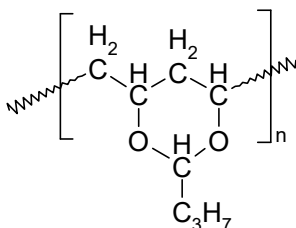


2. Поливинилэтираль (содержит 78...83% звеньев винилэтиляля; 14...19% винилового спирта; 3% винилацетата):

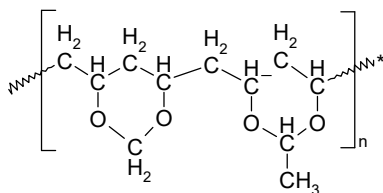




3. Поливинилбутираль (содержит 65...78% звеньев поливинилбутираля; 19...32% винилового спирта; 3% винилацетата):



4. Поливинилформальэтиаль, образовавшийся при одновременном действии на поливиниловый спирт формальдегида и ацетальдегида (содержит 35...41% звеньев винилметилаля; 37...38% винилэтиля; 16,5...17,5% винилового спирта; 3% винилацетата):



Поливинилацетали применяются для получения пленочных материалов, клеев и лаков, модифицированных другими полимерами, пластификаторами, обладающих хорошими диэлектрическими свойствами.

## Получение поливинилформала

В таблице 78 приведены рецепты получения поливинилформала.

Таблица 78. Рецепты и условия получения поливинилформала

Компоненты	Рецепты					
	1	2	3	4	5	6
Исходный полимер, г	Поливиниловый спирт, 10	Поливиниловый спирт, 9	Поливиниловый спирт, 25	Поливинил-ацетат, 43	Поливиниловый спирт, 10	Поливиниловый спирт, 10
Растворитель	Вода дистиллированная, 50 мл	Этанол, 20 г; метиленхлорид, 20 г	Ледяная уксусная кислота, 47,5 г	Ледяная уксусная кислота, 80 мл	Вода дистиллированная, 120...140 г	Этанол, 45 г
Катализатор	Соляная кислота ( $\rho=1,19$ г/см <sup>3</sup> ), 6% от смеси	Серная кислота ( $\rho=1,84$ г/см <sup>3</sup> ), 0,1 г	—	Серная кислота ( $\rho=1,84$ г/см <sup>3</sup> ), 2 мл	Соляная кислота ( $\rho=1,19$ г/см <sup>3</sup> ), 3,5% от суммарной загрузки	Серная кислота ( $\rho=1,84$ г/см <sup>3</sup> ), 0,15 г
Ацетирующий реагент, г	Формальдегид (40%-ный формалин), 10	Формальдегид (40%-ный формалин), 10	40%-ный формалин, 30	36%-ный формалин, 36	Формальдегид, 9,2 или 13,8	Формальдегид, 4,1
Температура, °С	1) 10; 4) 35; 2) 15; 5) 45 3) 20;	70...75	50	70...80	1) 60 4) 90; 2) 60...75; 3) 75...90	70...75
Продолжительность, ч	1) 1; 4) 2; 2) 1; 5) 1 3) 2;	3...4	5	24	1) 2; 3) 1,5; 2) 2; 4) 1	До образования прозрачного раствора, ~3

### Методики получения поливинилформала

Согласно рецепту 1, в трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником, мешалкой и термометром, растворяют навеску поливинилового спирта в дистиллированной воде и при 10°C прибавляют

формалин, количество которого рассчитывают исходя из процентного содержания формальдегида в формалине, и соляную кислоту (6% от общего количества смеси). При перемешивании реакцию ацеталирования проводят в течение 7 ч при постепенно возрастающей температуре: 1 ч при 10°C, 1 ч при 15°C, 2 ч при 20°C, 2 ч при 35°C и 1 ч при 45°C.

Согласно рецепту 2, в трехгорлую колбу помещают этанол, формалин и серную кислоту. Включают мешалку и вводят поливиниловый спирт. После интенсивного перемешивания суспензии в течение 5...10 мин подают воду в обратный холодильник и колбу начинают подогревать на водяной бане, постепенно доводя температуру до 70...75°C. При этой температуре реакцию ацеталирования проводят 3...4 ч до образования прозрачного раствора поливинилформалина. Полученный продукт осаждают водой, промывают и сушат в вакуум-эксикаторе.

Согласно реакции 3, в трехгорлую колбу загружают поливиниловый спирт и ледяную уксусную кислоту. При перемешивании смесь охлаждают до 0°C, приливают формалин и нагревают в течение 5 ч, поддерживая температуру 50°C. В полученный раствор при энергичном перемешивании вводят по каплям воду для осаждения поливинилформалина. Выделившийся осадок отделяют от жидкости декантацией и промывают сначала теплой водой, затем 1%-ным раствором аммиака и снова водой, каждый раз отделяя осадок от жидкости декантацией. Полученный полимер высушивают в вакуум-сушильном шкафу при 40°C и остаточном давлении 400...500 мм рт. ст.

Согласно рецепту 4, в круглодонной трехгорлой колбе емкостью 1 л, снабженной обратным холодильником, механической мешалкой и термометром, при непрерывном перемешивании растворяют 43 г поливинилацетата в 84 г (80 мл) ледяной уксусной кислоты. В зависимости от степени полимеризации растворение продолжается 1,5...1 ч. При использовании уксусной кислоты меньшей концентрации скорость ацеталирования понижается. Затем к раствору добавляют 36 мл 36%-ного формалина, в который предварительно вводят 2 мл концентрированной серной кислоты. При непрерывном перемешивании содержимое колбы нагревают до 70...80°C и выдерживают при этой температуре в течение 24 ч.

Затем раствор выливают в химический стакан и при интенсивном перемешивании медленно, по каплям, добавляют воду. Сначала жидкость начинает опалесцировать, затем из нее выпадает мелкодисперсный осадок.

Если используют мешалку с малым числом оборотов, получение полимера в виде порошка затруднительно. Не следует также подавать осадитель (воду) слишком быстро. Осадок отделяют на воронке Бюхнера и промывают последовательно 500 мл дистиллированной воды, 500 мл 1%-ного раствора аммиака и снова 1 л дистиллированной воды.

Согласно рецепту 5, в реакционную колбу загружают дистиллированную воду, нагревают ее до 70...80°C и при перемешивании порциями (по мере растворения) добавляют поливиниловый спирт. В полученный раствор при 60°C загружают формалин, а затем HCl 3,5% от суммарной загрузки. Ацеталирование проводят при интенсивном перемешивании по следующему режиму: Промытый осадок сушат в течение 12 ч при 60°C.

Температура, °C	60	60...75	75...90	90
Время, ч	2	2	1,5	1

Ацеталь отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают в колбе теплой водой (35...40°C) при перемешивании до отсутствия ионов хлора (проба с  $\text{AgNO}_3$ ) и альдегида. Подсушенный на воздухе продукт сушат до постоянной массы при 50...55°C в вакуум-шкафу, анализируют и рассчитывают состав ацетала.

Для получения мелкодисперсного поливинилформаль добавляют 0,2% от (от суммарной загрузки) Na-соли карбоксиметилцеллюлозы, которую растворяют в воде перед растворением поливинилового спирта.

Согласно рецепту 6, в реакционную колбу загружают этиловый спирт, формалин и катализатор, при перемешивании добавляют поливиниловый спирт. Суспензию перемешивают в течение 5 мин, после чего постепенно нагревают на водяной бане до 70...75°C и проводят ацеталирование при этой температуре до образования прозрачного раствора. Из охлажденного раствора поливинилформаль осаждают при перемешивании в воду и промывают до отсутствия ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  (проба с  $\text{BaCl}_2$ ) и альдегида. Полимер подсушивают на воздухе, а затем сушат при 50...55°C в вакуум-шкафу, анализируют и рассчитывают состав ацетала.

## Задание

1. Получить поливинилформаль по одному из рецептов.
2. Написать схему реакции образования поливинилформаль по выбранному рецепту.
3. Произвести качественный анализ полимера и количественное определение ацетальных (формальных) групп, гидроксильных и ацетатных групп.
4. Определить растворимость полимера в органических растворителях (трикрезоле, бензиловом спирте, хлористом метиле, хлороформе, смеси спирта с бензином).
5. На основании данных анализа написать структурную формулу полимера.
6. Изготовить лак из полученного поливинилформаль, получить покрытие и изучить его свойства.



## Качественные реакции поливинилацеталь

### *Реакция с раствором иода в иодистом калии*

Растворяют 1 г KI и 0,9 г иода в 40 мл дистиллированной воды и 2 г глицерина. Смешивают приготовленный раствор с 10 г 50%-ной уксусной кислоты.

На испытуемый образец наносят 2...3 капли полученного раствора и через 30 с наблюдают окраску. Интенсивность окраски определяется количеством свободных гидроксильных групп в поливинилацетале:

- при 15%-ном содержании – окраска желтая;
- при 12...18%-ном содержании – окраска светло-зеленая;
- при 18...27%-ном содержании – окраска зеленая;
- при 28%-ном содержании – окраска синяя (реакция типична лишь при отсутствии пластификаторов).

Окраска определяется также природой альдегида: поливинилбутирала, содержащие 16...28% гидроксильных групп и 3% ацетатных групп,

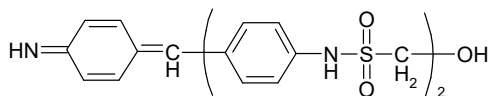
дают зеленую окраску, поливинилформали – от синей до черно-синей, поливинилэтилали – зеленую.

### ***Пиролиз поливинилацеталей***

При пиролизе поливинилацеталей выделяются альдегиды, которые входят в поливинилацетали. Альдегиды открывают соответствующими качественными реакциями: формальдегид – фуксинсернистой кислотой, ацетальдегид и масляный альдегид – реакцией с нитропруссидом натрия.

### ***Реакция с фуксинсернистой кислотой***

При взаимодействии 1 мл формальдегида или испытуемого раствора с 2 мл раствора фуксинсернистой кислоты в кислой среде появляется сине-фиолетовая окраска вследствие образования хиноидного красителя:



Эта реакция специфична на формальдегид и очень чувствительна.

Для приготовления фуксинсернистой кислоты растворяют 1 г фуксина в 1 мл дистиллированной воды и добавляют 20 мл раствора бисульфата натрия ( $\rho = 1,263 \text{ г/см}^3$ ). После обесцвечивания раствора его подкисляют 20 мл концентрированной соляной кислоты. Раствор хранят в склянке из коричневого стекла.

### ***Реакция с нитропруссидом натрия***

К 1 мл раствора ацетальдегида прибавляют 1 мл свежеприготовленного 0,3...0,5%-ного раствора нитропруссид натрия и подщелачивают смесью раствором KOH ( $\rho = 1,14 \text{ г/см}^3$ ). Спустя некоторое время появляется красная окраска, которая исчезает при добавлении минеральных кислот.

Формальдегид при этом не дает окрашенных продуктов, следовательно, метод позволяет определить ацетальдегид в присутствии формальдегида. Чувствительность 1:10 000.

Масляный альдегид с нитропруссидом натрия образует желто-красную окраску, исчезающую при добавлении кислоты.

### **Разложение фосфорной кислоты**

Поливинилацетали, подвергнутые разложению 75%-ной фосфорной кислотой, могут быть идентифицированы по реакции выделяющегося при этом альдегида с раствором димедона. Природа альдегида определяется по температуре плавления образующегося осадка.

Температура плавления продукта взаимодействия с формальдегидом – 187...189°C, с ацетальдегидом – 137...140°C, с масляным альдегидом – 134°C.

### **Определение содержания формальных групп**

Сущность метода состоит в определении формальдегида, выделяющегося в результате разложения поливинилформалья 20%-ным раствором серной кислоты. Образовавшийся формальдегид отгоняют с водяным паром и количественно определяют с солянокислым гидроксиламином.

Около 1 г поливинилформалья (точная навеска) помещают в колбу для перегонки с водяным паром емкостью 1 л и приливают 100 мл 20%-ного раствора серной кислоты. Колбу с одной стороны соединяют с помощью резинового шланга с водяным парообразователем, с другой стороны, через брызгоуловитель и прямой холодильник с приемником для сбора отгона.

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

Собирают 1 л отгона и проверяют на кислотность по метиловому оранжевому. Если отгон показывает нейтральную реакцию, к нему приливают 15...20 мл 1 н. раствора солянокислого гидроксилamina и оставляют стоять в течение 1 ч. Если же реакция кислая, отгон сначала нейтрализуют 0,5 н. раствором NaOH, затем приливают 1 н. раствор солянокислого гидроксилamina, выдерживают смесь 1 ч. Соляную кислоту, выделившуюся в результате реакции, отфильтровывают 0,5 н. раствором NaOH в присутствии 15...20 капель метилового оранжевого. Окраску раствора сравнивают с окраской раствора в контрольном опыте.

Контрольную пробу приготавливают так же, как и рабочую, только смесь из колбы отгоняют без навески поливинилформаль. К полученному 1 л отгона добавляют 15...20 мл 1 н. раствора солянокислого гидроксилamina, 15...20 капель метилового оранжевого и титруют 0,5 н. раствором NaOH до оранжевого цвета (до нейтральной реакции). Процентное содержание формальных групп (x) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot 0,023}{g} \cdot 100,$$

где  $V_1$  – объем 0,5 н. раствора NaOH, израсходованный на титрование пробы с навеской, мл;  $V_2$  – объем 0,5 н. раствора NaOH, израсходованный в контрольном опыте, мл;  $K$  – поправка на нормальность 0,5 н. раствора NaOH;  $g$  – навеска поливинилформалья, г; 0,023 – коэффициент,

выражающий количество формальных групп  $\left( \begin{array}{c} \text{—O—} \\ | \\ \text{—O—} \end{array} \text{CH}_2 \right)$ , соответствующее 1 мл 0,5 н. раствора NaOH, г.

При анализе высокозамещенных поливинилформалей определение проводят в присутствии муравьиной кислоты, так как 20%-ный раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  не гидролизует их. Но муравьиная кислота мешает определению формальдегида с помощью гидроксилamina, поэтому его определяют реактивом Несслера или полярографически на комбинированном фоне из гидроксида лития и муравьинокислого лития, образующегося в результате нейтрализации муравьиной кислоты гидроксидом лития.



## Получение лаков из поливинилформала

Используя поливинилформаль, полученный по рецепту 1 (табл. 78), готовят его 12-й раствор в трикрезоле, содержащем 50% крезолы. В раствор добавляют 3% резольной фенолформальдегидной смолы. Лаком покрывают медную пластинку методом окунания, высушивают в термощкафу при постепенном повышении температуры в течение 30 мин до 200°C. Испытывают на изгиб. При многократном изгибе пленка не должна отделяться и разрушаться. Определяют устойчивость лака к действию растворителей. Образец покрытия на пластинке помещают в кипящую смесь этилового спирта и толуола (7:3) и выдерживают в течение 5 мин. Пленка не должна набухать и вздуваться.

Из поливинилформала, полученного по рецепту 2, можно приготовить электроизоляционный лак растворением полимера в крезоле. Лаком покрывают провод или пластину окунанием с последующим высушиванием при 70°C в термостате, помещенном в вытяжной шкаф.

## Получение поливинилэтилаля

В табл. 79 приведены рецепты получения поливинилэтилаля.

Таблица 79. Рецепты и условия получения поливинилэтилаля

Компоненты	Рецепт 1	Рецепт 2	Рецепт 3	Рецепт 4
Исходный полимер, г	Поливиниловый спирт, 9	Поливиниловый спирт, 25	Поливиниловый спирт, 10	Поливиниловый спирт, 10
Растворитель	Этанол или метанол, 60 г	Метанол, 150 мл	Этанол, 67 г	Вода дистиллированная, 120...140 г; Na-KMЦ, 0,2 вес. %
Катализатор, г	Серная кислота ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ), 0,1	Серная кислота ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ), 0,25	Серная кислота ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ), 0,15	Соляная кислота ( $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ ), 0,35 вес. % от суммы реагентов

Компоненты	Рецепт 1	Рецепт 2	Рецепт 3	Рецепт 4
Ацетилирующий реагент, г	Ацетальдегид, 6	Паральдегид, 15	Ацетальдегид, 7	Паральдегид, 26,4 или 33
Температура, °C	1) 3...5; 2) 20; 3) 70...75	1) 10...14; 2) 14...25; 3) 25...30; 4) 30...55; 5) 55	1) 3...5; 2) до 20; 3) 70...75	1) 70...80; 2) 70; 3) 60
Растворитель	Этанол или метанол, 60 г	Метанол, 150 мл	Этанол, 67 г	Вода дистиллированная, 120...140 г; Na-KMЦ, 0,2 вес. %
Катализатор, г	Серная кислота ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ), 0,1	Серная кислота ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ), 0,25	Серная кислота ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ), 0,15	Соляная кислота ( $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ ), 0,35 вес. % от суммы реагентов
Ацетилирующий реагент, г	Ацетальдегид, 6	Паральдегид, 15	Ацетальдегид, 7	Паральдегид, 26,4 или 33
Температура, °C	1) 3...5; 2) 20; 3) 70...75	1) 10...14; 2) 14...25; 3) 25...30; 4) 30...55; 5) 55	1) 3...5; 2) до 20; 3) 70...75	1) 70...80; 2) 70; 3) 60
Продолжительность, ч	1) 0,5 ; 2) ~1; 3) до образования прозрачной массы	1) 3; 2) 3; 3) 2; 4) 2; 5) 1	1) 0,5 ; 2) ~1; 3) до образования прозрачной массы	1) р-ние ПВС; 2) загрузка HCl и альдегида; 3) 5...6

### Методики получения поливинилаля

Согласно рецептам 1 и 3, в трехгорлую колбу с обратным холодильником, мешалкой, термометром и капельной воронкой загружают растворитель и катализатор. Смесь охлаждают в бане со льдом до 3...5°C, включают мешалку и вводят частями поливиниловый спирт. Через несколько минут перемешивания из охлаждаемой капельной воронки медленно в

течение нескольких минут добавляют ацетальдегид, следя за тем, чтобы температура смеси не поднималась выше 5°C. После загрузки всего ацетальдегида суспензию перемешивают при 5°C в течение 30 мин, после чего баню со льдом убирают и дают смеси в колбе нагреться за счет тепла окружающего воздуха до комнатной температуры. По достижении этой температуры в холодильник пускают воду и медленно нагревают колбу на водяной бане до 70...75°C. При этой температуре и непрерывном перемешивании ацеталирование продолжают до образования прозрачной массы. Охлажденный раствор ацетала осаждают при перемешивании в воду. Для полного удаления кислоты продукт несколько раз промывают теплой водой (50...55°C) до отсутствия ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  (проба с  $\text{BaCl}_2$ ). Промытый полимер сушат в вакуум-шкафу при 40...45°C до постоянной массы.

Согласно рецепту 2, в трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником и механической мешалкой, помещают поливиниловый спирт, метанол, серную кислоту и паральдегид и охлаждают до 10°C. Затем медленно (в течение 10 ч) повышают температуру до 55°C по следующему режиму: от 10 до 14°C – 3 ч, от 14 до 25°C – 3 ч, от 25 до 30°C – 2 ч, от 30 до 55°C – 2 ч. После этого следует выдержка при 55°C в течение 1 ч.

Полученный полимер при энергичном перемешивании осаждают из раствора водой, вводя ее малыми порциями. Для удаления кислоты полимер многократно промывают теплой водой, затем 10%-ным раствором соды и снова водой до нейтральной реакции. Промывные воды каждый раз отделяют декантацией. Промытый полимер высушивают в вакуум-сушильном шкафу при 40°C и остаточном давлении 500 мм рт. ст.

Согласно рецепту 4, в реакционную колбу загружают воду, нагревают ее до 70...80°C и добавляют натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы. После растворения соли при перемешивании порциями (по мере растворения) вводят поливиниловый спирт. К охлажденному до 40°C раствору добавляют катализатор и после перемешивания вводят заданное количество альдегида. Ацеталирование проводят при интенсивном перемешивании при 60°C в течение 5...6 ч. После охлаждения ацеталь отфильтровывают, промывают в колбе при перемешивании теплой водой (40°C), подсушивают на воздухе, а затем сушат в вакуум-шкафу при 40...45°C до постоянной массы.

## Задание

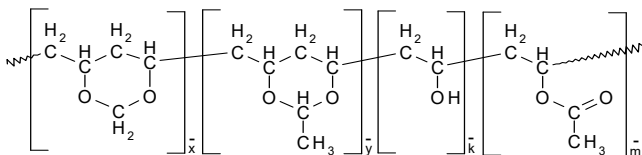
1. Получить поливинилэтилаль по одному из рецептов.
2. Написать схему протекающей при ацеталировании реакции.
3. Определить выход поливинилэтилала.
4. Определить растворимость полимера в органических растворителях (спирте, бензоле, диоксане).
5. Определить в полимере содержание ацетальных и гидроксильных групп.
6. Исходя из данных анализа, написать структурную формулу полимера.
7. Поливая на металлическую пластину из 15%-ного раствора, получить пленки.
8. Определить адгезию пленок методом решетчатого надреза.



## Получение поливинилформальэтилала

Практический интерес представляют также смешанные поливинилацетали, получаемые последовательным воздействием на поливиниловый спирт двух альдегидов. Наибольшее применение в практике нашел поливинилформальэтилаль, известный под названием винифлекс. Поливинилформальэтилаль получают последовательным ацеталированием поливинилового спирта формальдегидом и ацетальдегидом в присутствии кислых катализаторов.

Схематически структуру поливинилформаля можно представить следующим образом:



где  $\bar{x} = 39...47$ ;  $\bar{y} = 38...45$ ;  $\bar{k} = 12...13$ ;  $\bar{m} = 3$  мол. %.

Поливинилформаль представляет собой порошок белого или желтоватого цвета. Он растворяется с предварительным набуханием в смеси хлорбензола и этилцеллозольва (1:1).

Пленка поливинилформалья устойчива к действию бензина трансформаторного масла и бензола, обладает высокими диэлектрическими и механическими свойствами, термостойкостью.

Винифлекс используется для изготовления электроизоляционных лаков, широко применяемых для покрытия электропроводов, особенно в электромашиностроении и аппаратостроении.

#### **Методики получения поливинилформальэтилаля**

В трехгорлой колбе с обратным холодильником, мешалкой, термометром и капельной воронкой растворяют 22 г поливинилового спирта в дистиллированной воде при нагревании до 70°C и перемешивании. Концентрацию поливинилового спирта доводят до 8% с учетом воды, содержащейся в формалине.

После полного растворения поливинилового спирта вводят соляную кислоту – 0,6% от веса раствора. Смесь тщательно перемешивают и определяют концентрацию кислоты в растворе, которая должна быть в пределах 0,24...0,26%. Затем при перемешивании смесь нагревают на водяной бане до 85°C, после чего начинают постепенно из капельной воронки вводить формалин из расчета 0,3 моля формальдегида на 1 моль мономерного звена поливинилового спирта.

Реакция ацеталирования при 85°C протекает 2,5...3 ч, после чего, продолжая перемешивание, смесь охлаждают до 18°C, погружая колбу в баню с холодной водой. Перемешивание при охлаждении продолжают до полного растворения низкозамещенного поливинилформалья.

После растворения поливинилформалья отбирают пробу для определения количества формальных групп.

В колбу при перемешивании вводят дополнительно дистиллированную воду до получения в смеси раствора поливинилового спирта концентрацией 7% (с учетом воды, содержащейся в ацетальдегиде).

Затем в реакционную смесь добавляют соляную кислоту (1,49% от веса раствора).

После введения кислоты содержимое колбы охлаждают до 4°C, погружая ее в баню со льдом. Затем при работающей мешалке медленно вводят из капельной воронки ацетальдегид (0,8 моля на 1 моль мономерного звена поливинилового спирта).

Ацеталирование ведут при следующем температурном режиме: при 4...10°C выдержка 1 ч; подъем температуры до 25°C – 2 ч; подъем температуры до 30°C – 1 ч; подъем температуры до 40°C – 1 ч.

По окончании ацеталирования содержимое колбы охлаждают до 20...25°C и реакционную массу отфильтровывают на воронке Бюхнера. Полученный поливинилформальэтиаль многократно промывают водой до исчезновения в промывных водах реакции на ион  $\text{Cl}^-$  (проба с  $\text{AgNO}_3$ ).

Промытый продукт переносят в стакан и стабилизируют 3...4%-ным раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при нагревании до 40°C. Концентрация соды при стабилизации должна составлять не более 0,035...0,05% при модуле ванны 1:10. Продолжительность стабилизации 2 ч. По окончании стабилизации суспензию винифлекса охлаждают до 25°C, отфильтровывают на воронке Бюхнера и сушат в вакуум-сушильном шкафу при 45°C.

### Задание

1. Получить поливинилформальэтиаль по приведенной выше методике.
2. Определить выход продукта в г и в % от загруженного поливинилового спирта.
3. Определить растворимость поливинилформальэтиаля.
4. Определить содержание формальных, этиальных и гидроксильных групп.
5. Написать строение полученного поливинилформальэтиаля.



6. Приготовить лак из полученного поливинилформаль-этилаля в смеси хлорбензол : этилцеллозольв (1:1).
7. Из полученного раствора получить пленку методом полива и покрытие медного провода методом окуна-ния.



## **Количественный анализ поливинилформальэтилаля**

### ***Определение растворимости***

На аналитических весах отвешивают 2 г поливинилформальэти-лаля, высушенного до постоянного веса и измельченного до тонкого порошка. Навеску помещают в колбу емкостью 200...250 мл, снабжен-ную пришлифованным холодильником, и вливают туда 100 мл раство-рителя, состоящего из 1 вес. ч. этилцеллозольва и 1 вес. ч. хлорбензола. Присоединяют холодильник и содержимое колбы нагревают на водя-ной бане при 60...70°C до полного растворения навески вещества, периодически встряхивая колбу.

Раствор фильтруют на воронке Бюхнера через бумажный фильтр, предварительно высушенный и взвешенный на аналитических весах. После фильтрования остаток на фильтре неоднократно промывают той же смесью растворителей до полного удаления растворимой части, по-сле чего фильтр с нерастворимым остатком сушат в термощкафу при 100...150°C до постоянного веса. Растворимость поливинилформалья  $x$  (в %) рассчитывают по формуле

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

где  $a$  — вес фильтра с нерастворимым остатком, г;  $b$  — вес чистого сухо-го фильтра, г;  $g$  — навеска поливинилформальэтилаля, г.

### ***Определение содержания ацетальных групп в смешанных поливинилацеталах***

Сущность метода заключается в определении суммы альдегидов, которые образуются в результате разложения смешанного поливинилацетала 20%-ной серной кислотой. Альдегиды отгоняют с водяным паром и количественно определяют с солянокислым гидроксиламином. Затем в исследуемом продукте отдельно определяют ацетальдегид, в результате разложения поливинилформальэтилаля слабой (0,5 н.) соляной кислотой. В этих условиях кислотного гидролиза полностью выделяется ацетальдегид и небольшое количество формальдегида (не более 4%).

Формальдегид определяют с помощью  $\beta$ -нафтола, что возможно только при условиях малых концентраций формальдегида. Для этого и используют метод гидролиза слабым раствором соляной кислоты.

### ***Определение суммы альдегидных групп***

В колбу для перегонки с водяным паром емкостью 1 л помещают отвешенную на аналитических весах, высушенную до постоянного веса навеску поливинилформальэтилаля около 1 г, приливают 100 мл 20%-ной соляной кислоты и соединяют колбу с одной стороны с парообразователем, с другой — через брызгоуловитель с прямым холодильником. Зажимают зажимом каучуковый шланг, идущий к парообразователю, и нагревают содержимое колбы до полного растворения исследуемого продукта.

Затем зажим открывают и пускают в колбу водяной пар. Отгонку с водяным паром ведут при непрерывающемся нагревании колбы. В приемник, охлаждаемый льдом и содержащий 20 мл 1 н. солянокислого гидроксиламина, собирают около 1 г отгона. Приемник с отгоном плотно закрывают пробкой и оставляют на 1 ч при комнатной температуре.

Выделившуюся в результате реакции соляную кислоту оттитровывают 0,5 н. щелочью, прибавив несколько капель метилового оранжевого. Окраску данного раствора сравнивают с окраской раствора контрольного опыта, в котором содержится такое же количество гидро-



ксиламина и индикатора, а вместо отгона — 1 л дистиллированной воды. Определение можно сделать потенциометрически.

Содержание суммы альдегидов, считая на этилальные группы, в процентах ( $x_1$ ) рассчитывают по формуле

$$x_1 = \frac{(a-b) \cdot K \cdot 0,03 \cdot 100}{g},$$

где  $a$  — количество 0,5 н. щелочи, израсходованной на титрование пробы с навеской, мл;  $b$  — количество 0,5 н. щелочи, израсходованной на титрование контрольной пробы, мл;  $K$  — поправка на нормальность 0,5 н. щелочи; 0,03 — количество этилальных групп  $\begin{array}{c} \text{—O—} \\ | \\ \text{HC—CH}_3, \\ | \\ \text{—O—} \end{array}$ , соответствующее 1 мл 0,5 н.

раствора щелочи, г;  $g$  — навеска поливинилформальэтилаля, г.

При потенциометрическом титровании расчет ведут по формуле

$$x_1 = \frac{a \cdot K \cdot F \cdot d}{B \cdot g} \cdot 100,$$

где  $a$  — количество 0,5 н. NaOH, пошедшей на титрование пробы с навеской, мл;  $K$  — поправка к титру 0,5 н. NaOH;  $F$  — коэффициент пересчета на ацетальную группу, соответствующий 1 мл точно 0,5 н. NaOH, г;  $d$  — количество отгона, г;  $B$  — количество отгона, взятого для оксимирования, г;  $g$  — навеска поливинилформальэтилаля, г.

### **Определение этилальных групп**

На аналитических весах отвешивают около 1 г высушенного до постоянного веса и измельченного поливинилформальэтилаля и помещают в колбу для перегонки с водяным паром емкостью 1 л. В колбу с навеской вводят около 30 мл этилового спирта, 20 мл 0,5 н. соляной кислоты и соединяют колбу с одной стороны с парообразователем, а с другой — через брызгоуловитель с прямым холодильником. К холодильнику присоединяют приемник, содержащий 20...30 мл дистиллированной воды и охлаждаемый льдом.

Зажимами закрывают каучуковый шланг, идущий к парообразователю, и нагревают содержимое колбы на водяной бане при 60°C в течение 1 ч. Затем зажим открывают, пускают в колбу пар и собирают в приемник 1 л отгона.

Для определения содержания формальдегида в полученном отгоне в две конические колбы емкостью по 300...400 мл отбирают по 100 мл отгона, приливают к ним по 100 мл насыщенного при комнатной температуре водного раствора  $\beta$ -нафтола и затем из капельной воронки по каплям добавляют по 25...30 мл концентрированной серной кислоты. Колбы осторожно нагревают, доводя до кипения, и оставляют на ночь. На следующий день образовавшийся продукт конденсации  $\beta$ -нафтола с формальдегидом — тонкие игольчатые кристаллы диоксидинафтилметана ( $M = 300$ ) — отфильтровывают через предварительно обработанный серной кислотой и высушенный стеклянный фильтр Гуча № 2, осадок тщательно промывают теплой (50...60°C) дистиллированной водой до исчезновения реакции на  $\text{SO}_4^{2-}$ -ион, высушивают при температуре не выше 90°C до постоянного веса и взвешивают.

Оставшиеся 800 мл отгона проверяют на кислотность метиловым оранжевым. Если у отгона кислая реакция, его нейтрализуют 0,5 н. раствором щелочи, а затем добавляют 20 мл 1 н. раствора солянокислого гидроксилamina и спустя час выделившуюся соляную кислоту оттитровывают 0,5 н. раствором щелочи, приливая его из микробюретки.

Окраску оттитрованного раствора сравнивают с окраской контрольного опыта.

Процентное содержание этилальных групп ( $x_2$ ) рассчитывают по формуле

$$x_2 = \frac{(a - b) \cdot K \cdot 0,03 \cdot 1000}{g \cdot 800} \cdot 100,$$

где  $a$  — объем 0,5 н. раствора щелочи, израсходованный на титрование пробы с навеской, мл;  $b$  — объем 0,5 н. раствора щелочи, израсходованный на титрование контрольной пробы, мл;  $K$  — поправка на нормаль-

ность 0,5 н. раствора щелочи; 0,03 – количество этилальных групп

$\begin{array}{c} \text{—O} \\ \diagup \\ \text{HC—CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{—O} \end{array}$ , соответствующее 1 мл 0,5 н. раствора щелочи, г;  $g$  – навеска поливинилформальэтилаля, г;

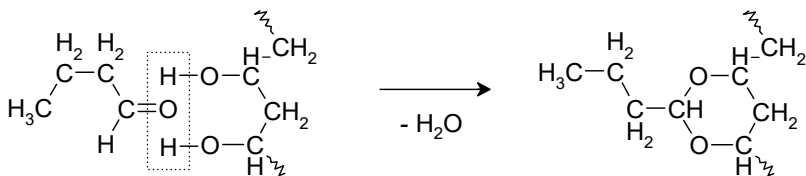
Процентное содержание формальных групп ( $x_3$ ) рассчитывают по формуле

$$x_3 = \frac{(x_1 - x_2) \cdot 46}{60},$$

где  $x_1$  – сумма альдегидных групп, %;  $x_2$  – содержание этилальных групп, %; 46 – молекулярный вес формальных групп  $\begin{array}{c} \text{—O} \\ \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{—O} \end{array}$ ; 60 – молекулярный вес этилальных групп  $\begin{array}{c} \text{—O} \\ \diagup \\ \text{HC—CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{—O} \end{array}$ .

### Получение поливинилбутираля

Поливинилбутираль получается при действии на поливиниловый спирт масляного альдегида:



В табл. 80 приведены рецепты для получения поливинилбутираля.

Таблица 80. Рецепты и условия получения поливинилбутирала

Компоненты	Рецепт					
	1	2	3	4	5	6
Исходный полимер, г	Поливиниловый спирт, 10	Поливиниловый спирт, 5	Поливиниловый спирт, 10	Поливиниловый спирт, 25	Поливиниловый спирт, 11	Поливиниловый спирт, 10
Растворитель	Дистиллированная вода, 100 мл	Бензол, 30 г	1) Дистиллированная вода, 120...140 мл; 2) Na-КМЦ, 0,2% от суммарной массы загруженных реагентов	Метанол, 150 мл	Гептан (или бензин), 62,5 мл	1) Этанол, 40 г; 2) дистиллированная вода, 5 мл
Катализатор	Серная кислота ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ), до 6%-ного раствора в реакционной смеси	Серная кислота ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ), 0,1 г	Серная кислота ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ), 3% от суммарной загрузки реагентов	Серная кислота ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ), 0,25 г или соляная кислота ( $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ ), 3,2 г	Кислота щавелевая безводная, 0,8 г	Серная кислота ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ), 1 г
Ацетирующий реагент	Масляный альдегид, 70% от теорет. до полного ацетилирования	Масляный альдегид, 12 г	Масляный альдегид свежеперегнанный, 9,82 или 12,25 г	Масляный альдегид, 18 г	Масляный альдегид, 8,5 г	Масляный альдегид, 4,2 г
Температура, °C	60	1) 3...5; 2) 3...5; 3) комнатная; 4) 70...75	1) 70...80; 2) 40; 3) 60	1) 10; 2) 10...14; 3) 14...25; 4) 25...30; 5) 30...35; 6) 55	1) Нагревание до кипения реакционной смеси; 2) при кипении – ацетилирование	62...65
Продолжительность, ч	До выпадения белого осадка полимера	1) Несколько мин; 2) 30 мин; 3) до достижения комнатной температуры	1) До растворения Na-КМЦ; 2) загрузка 20%-го раствора $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 3) 5...6 ч	1) Загрузка реагентов; 2) 3 ч; 3) 3 ч; 4) 2 ч; 5) 2 ч; 6) 1 ч	1) До кипения; 2) до конца ацетилирования (до прекращения отделения воды)	24

## Методики получения поливинилбутирала

В реакционной колбе, снабженной обратным холодильником, мешалкой, термометром и капельной воронкой, согласно рецепту 1 (табл. 80), растворяют навеску поливинилового спирта в дистиллированной воде (в соотношении 1:10) при нагревании на кипящей водяной бане. Затем температуру понижают до 60°C и вводят серную кислоту из расчета получения 6%-ного раствора кислоты в реакционной смеси. Количество масляного альдегида берется из расчета 70% от теоретического полного ацеталирования. При перемешивании масляный альдегид из капельной воронки подают в реакционную смесь. В ходе реакции поливинилбутираль выпадает в осадок в виде белой массы. Его отфильтровывают, промывают теплой водой до исчезновения  $\text{SO}_4^{2-}$ -иона в промывной воде (проба с  $\text{BaCl}_2$ ) и сушат под вакуумом при 40...45°C.

Согласно рецепту 2, в реакционную колбу загружают бензол и серную кислоту. Смесь охлаждают в бане со льдом до 35°C, включают мешалку и порциями вводят поливиниловый спирт. После перемешивания в течение нескольких минут из капельной воронки добавляют масляный альдегид. Введя весь альдегид, суспензию продолжают перемешивать при охлаждении еще 30 мин, после чего баню со льдом убирают и дают смеси нагреться за счет тепла окружающего воздуха. Когда температура достигнет комнатной, пускают воду в холодильник и медленно нагревают колбу на водяной бане до 70...75°C. При этой температуре реакцию продолжают 3...4 ч, до образования прозрачной массы (раствор поливинилбутирала в бензоле).

Для выделения полученного продукта бензол отгоняют с водяным паром, а выпавший осадок поливинилбутирала промывают водой, сушат под вакуумом при температуре 40°C.

Согласно рецепту 3, поливинилбутираль получают по методике, описанной для получения поливинилэтирала согласно рецепту 4.

Согласно рецепту 4, можно получить поливинилбутираль по методике, описанной для получения поливинилэтирала согласно рецепту 2, если вместо паральдегида взять масляный альдегид. Вместо серной кислоты можно взять 3,2 г соляной кислоты.

Согласно рецепту 5, поливиниловый спирт, масляный альдегид, щавелевую кислоту и гептан (или легкий бензин, не содержащий ароматических соединений, с температурой кипения 98...100°C) помещают в трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой, ловушкой Дина – Старка и термометром. Смесь постепенно нагревают на водяной бане до кипения. Нагревание продолжают до тех пор, пока не

прекратится отделение воды в ловушке. Затем реакционную массу охлаждают, выпавший поливинилбутираль отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают горячей водой до нейтральной реакции. Промытый полимер высушивают в вакуум-сушильном шкафу при 40°C и 400...500 мм рт. ст.

Согласно рецепту 6, в трехгорлой колбе растворяют при нагревании поливинилацетат в этаноле. Раствор охлаждают и при перемешивании вводят 5 мл дистиллированной воды и 1 г серной кислоты. Затем постепенно добавляют из капельной воронки масляный альдегид. Реакцию проводят при 62...65°C в течение 24 ч, обогревая колбу на водяной бане. (Допускается перерыв в работе.) По окончании процесса реакционную массу разбавляют ацетоном (50 мл) до 10%-ной концентрации и осаждают водой поливинилбутираль.

## Задание

1. Получить поливинилбутираль согласно одному из рецептов.
2. Определить выход поливинилбутирала в г и в % от загруженного полимера.
3. Написать схему реакции.
4. Определить содержание бутиральных групп в полученном полимере.
5. Определить растворимость полимера в этиловом спирте, бензоле, дихлорэтане и др.
6. Приготовить пленкообразующую композицию и получить пленку поливинилбутирала методом полива из раствора.



## Количественный анализ поливинилбутирала

### *Определение содержания летучих*

В бюкс отвешивают на аналитических весах около 40 г поливинилбутирала и сушат в вакуум-термостате при 35°C и давлении не выше 500 мм рт. ст. до постоянного веса (разница между двумя последова-

тельными взвешиваниями не должна превышать 0,0005 г). Процентное содержание летучих соединений ( $x_1$ ) рассчитывают по формуле

$$x_1 = \frac{a-b}{a} \cdot 100,$$

где  $a$  — вес испытуемого вещества до высушивания, г;  $b$  — вес испытуемого вещества после высушивания, г.

Навеску 10 г высушенного до постоянного веса поливинилбутирала при перемешивании растворяют в 80 г 96%-ного спирта при 40°C в течение 12 ч. Полученный раствор охлаждают до комнатной температуры и рассматривают в проходящем свете. Раствор должен быть прозрачным и не содержать нерастворенных частиц.

### **Определение вязкости**

Для определения вязкости применяют 10%-ный раствор поливинилбутирала в спирте, полученный при определении растворимости. Если в растворе есть пузырьки воздуха, его перемешивают и оставляют на 15 мин для выхода пузырьков.

Вязкость определяют в вискозиметре Форда – Энглера ФЭ-36 (сопло № 2) при 20°C. Перед началом определения в сопло вставляют тщательно пригнанный металлический стержень. Для поддержания температуры испытуемого раствора точно 20°C служит рубашка вискозиметра, в которую наливают воду соответствующей температуры. После этого внутренний резервуар вискозиметра заполняют испытуемым раствором поливинилбутирала до уровня верхних острых изогнутых концов штифтиков. С помощью винтов устанавливают прибор в строго вертикальном положении.

После того как температура раствора достигнет 20°C, из сопла быстро вынимают стержень и одновременно с появлением первой капли пускают секундомер. В момент, когда нижний мениск жидкости поднимается до метки мерного сосуда, градуированного на 50 мл, секундомер выключают. Во время определения глаз наблюдателя должен находиться на уровне метки мерного сосуда.

Время истечения раствора в секундах, умноженное на поправочный коэффициент вискозиметра по отношению к эталонному вискозиметру, характеризует вязкость раствора.

### **Определение зольности**

В прокаленный тигель, взвешенный на аналитических весах, помещают 2 г высушенного до постоянного веса поливинилбутираля, осторожно сжигают его и затем прокаливают в муфельной электропечи.

Процентное содержание золы ( $x_2$ ) вычисляют по формуле

$$x_2 = \frac{a-b}{c-b} \cdot 100,$$

где  $a$  — вес тигля с золой, г;  $b$  — вес пустого тигля, г;  $c$  — вес тигля с навеской поливинилбутираля, г.

### **Определение содержания бутиральных групп**

Две точные навески по 1,5...2 г высушенного до постоянного веса поливинилбутираля помещают в конические колбы емкостью 200...250 мл, снабженные пришлифованными обратными холодильниками, приливают в них по 50 мл этилового спирта и нагревают до полного растворения вещества. Затем в каждую колбу добавляют из бюретки по 25 мл 7%-ного спиртового раствора солянокислого гидроксил-аминa  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  и кипятят 2,5 ч. Прибавив в колбы по 50 мл дистиллированной воды, выделившийся осадок поливинилового спирта растворяют при нагревании и перемешивании смеси в течение нескольких минут. Охлажденный до комнатной температуры прозрачный раствор титруют 0,5 н. едким натром, применяя в качестве индикатора метиловый оранжевый или бромтимоловый синий, или определяют потенциометрически.

Одновременно ставят контрольный опыт.

Содержание бутиральных групп в процентах ( $x_3$ ) рассчитывают по формуле



$$x_3 = \frac{(a - b - d) \cdot K \cdot 0,044}{g} \cdot 100,$$

где  $a$  – количество 0,5 н. NaOH, израсходованное на титрование контрольной пробы с навеской, мл;  $b$  – количество 0,5 н. NaOH, израсходованное на титрование контрольной пробы, мл;  $d$  – поправка на кислотность поливинилбутираля, равная  $\frac{g \cdot K_4}{28}$  ( $K_4$  – кислотное число поливинилбутираля, определенное в присутствии метилового оранжевого);  $K$  – поправка на нормальность 0,5 н. NaOH;  $g$  – навеска поливинилбутираля, г; 0,044 – коэффициент пересчета на бутиральную группу  $\begin{array}{c} \text{—O—} \\ | \\ \text{HC—C}_3\text{H}_7 \end{array}$ , соответствующий 1 мл точно 0,5 н. NaOH, г.

При потенциометрическом титровании раствор после оксимирования количественно переносят в стакан, колбу промывают водой и объем жидкости в стакане доводят водой до 300 мл. В другой стакан количественно переносят контрольный раствор и водой доводят объем до 300 мл. В контрольный раствор погружают стеклянный электрод и насыщенный каломельный полуэлемент и при включенной мешалке измеряют на потенциометре значение ЭДС цепи, мВ. После этого ополаскивают водой и погружают в стакан с анализируемым раствором, включают мешалку и титруют из бюретки раствором NaOH по каплям до тех пор, пока значение ЭДС цепи не будет равно ЭДС цепи контрольной пробы.

Содержание ацетальных групп  $x$  (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{a \cdot K \cdot A}{g} \cdot 100,$$

где  $a$  — количество 0,5 н. NaOH, израсходованное на титрование контрольной пробы, мл;  $K$  — поправка к титру 0,5 н. NaOH;  $A$  — коэффициент пересчета на ацетальную группу, соответствующий 1 мл точно 0,5 н. NaOH, г;  $g$  — навеска поливинилацетата, г.

### **Определение кислотного числа**

В коническую колбу емкостью 200...250 мл отвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0001 г около 2 г высушенного до постоянного веса поливинилбутираля. Навеску растворяют в 50 мл нейтрального этилового спирта при нагревании в колбе, снабженной обратным холодильником, и после охлаждения титруют 0,1 н. спиртовым раствором едкого кали в присутствии фенолфталеина.

Кислотное число  $x_4$  рассчитывают по формуле

$$x_4 = \frac{a \cdot K \cdot T}{g} \cdot 100,$$

где  $a$  – количество 0,1 н. спиртового раствора щелочи, израсходованное на титрование навески, мл;  $K$  – поправка на нормальность 0,1 н. спиртового раствора щелочи;  $g$  – навеска поливинилбутираля, г;  $T$  – титр (теоретический) 0,1 н. спиртового раствора щелочи.

Для внесения поправки на кислотность при определении бутиральных групп вместо фенолфталеина применяют метиловый оранжевый.

### **Получение поливинилбутиральной пленки методом полива из раствора**

В колбу емкостью 1 л заливают 650 мл смеси растворителей этилового спирта и бензола (1:1) и 18 г пластификатора – дибутилсебагината. В полученную смесь всыпают маленькими порциями 100 г поливинилбутираля и растворяют при нагревании с обратным холодильником на водяной бане при 50...60°C. Полученный раствор фильтруют через стеклянный фильтр для удаления нерастворившихся частиц и пузырьков воздуха и заливают в фильеру установки. Скорость подачи раствора из фильеры (величину зазора) и скорость движения ленты регулируют так, чтобы пленка снималась с непрерывной ленты с 25%-ным содержанием растворителя. Для обогрева и высушивания политого слоя служит подогретый воздух или инертный газ, подаваемый через ввод горячего газа. Вход расположен так, что сухой подогретый газ обогревает подсушенную пленку, а только что политый слой обогревается газом, насыщенным парами рас-

творителя. Этот принцип позволяет осуществлять высушивание пленки в мягких условиях и избежать образования корки на поверхности слоя.

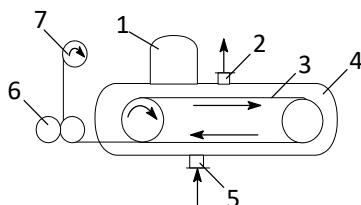


Рисунок 27. Установка для получения пленки поливом из раствора:

1 – фильера; 2 – отвод паров растворителей и воздуха; 3 – лента-транспортёр с зеркальной поверхностью; 4 – камера; 5 – ввод горячего воздуха; 6, 7 – направляющие валки.

Лабораторная установка для получения пленок методом полива изображена на рис. 27 и 28.

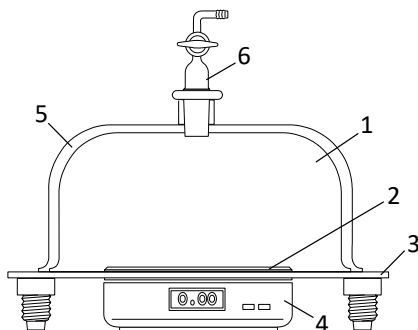


Рисунок 28. Лабораторная установка для получения пленок поливом из раствора:

1 – камера; 2 – пленка в кювете или стекле; 3 – столик; 4 – обогрев столика; 5 – колпак; 6 – кран.

Подсушенную пленку разрезают на куски длиной 100 мм и выдерживают на плоской поверхности в течение 24 ч, после чего испытывают, определяя предел прочности на разрыв, относительное удлинение и оптические свойства. Их используют для изготовления триплекса, запрессовывая пленку между стеклянными пластинами в лабораторном прессе при небольшом давлении.

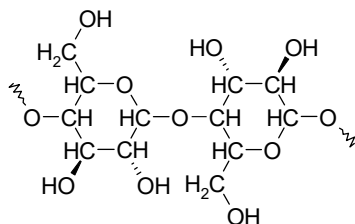
### ***Глава 3. Получение простых и сложных эфиров целлюлозы***

Целлюлоза является самым распространенным природным полимером. Выделяют ее из хлопка (хлопковая целлюлоза) или из древесины (древесная целлюлоза). Ее молекулярная масса колеблется от 50 тыс. до 2 млн. Содержащиеся в каждом элементарном звене гидроксильные группы могут вступать в реакции этерификации, алкилирования и др. Целлюлоза не растворяется в воде и органических растворителях, но растворяется в медноаммиачном растворе, водном растворе хлорида цинка, натрийжелезосинновом комплексе, смеси этилацетата с двуокисью азота и др.

Эфиры целлюлозы, в отличие от самой целлюлозы, растворяются в ряде органических растворителей и легко перерабатываются в изделия всеми методами, применяемыми для термопластичных полимерных материалов.

Для придания целлюлозе способности перерабатываться в изделия ее модифицируют, получая различные производные. Наибольшее практическое применение нашли сложные и простые эфиры в качестве основы для получения лаков, пленок и листов, прессовочных и литьевых полимерных материалов. Благодаря своим ценным свойствам полимерные материалы на основе эфиров целлюлозы применяются в автомобильной, легкой промышленности, для изготовления галантерейных и оптических изделий, мембран и киноплёнки, бытовых приборов и др. Техническое значение имеют метил-, этил- и карбоксиметилцеллюлоза, нитрат-, диацетат-, триацетат- и ацетобутиратцеллюлозы.

Строение целлюлозы можно представить формулой



или  $[-C_6H_7O_2(OH)_3-]_n^-$ .

### 3.1. Получение простых эфиров целлюлозы

Из простых эфиров целлюлозы наиболее востребованными являются метил-, этил- и карбоксиметилцеллюлоза. В табл. 81 приведены рецепты и условия получения простых эфиров целлюлозы.

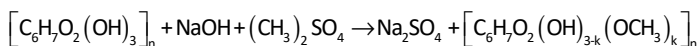
Таблица 81. Рецепты и условия получения простых эфиров целлюлозы

Компоненты	Рецепты				
	1	2	3	4	5
Хлопковый линтер (целлюлоза), г	10	5	100	10	150
Активирующий состав	40%-ный раствор NaOH, 200 мл	40%-ный раствор NaOH, 110 мл	50%-ный раствор NaOH, 1400 г	50%-ный раствор NaOH; бензол, 20 мл	36%-ный раствор NaOH, 150 г
Алкилирующая смесь	Толуол, 30 мл; Диметилсульфат, 0,7 г (50 мл)	Толуол, 150 мл; диметилсульфат, 34 г	Хлористый этил, 500 г	Дистиллированная вода, 3 мл; бензол, 70 мл; твердый NaOH, 9 г; диэтилсульфат, 57 г	Хлоруксусная кислота, 115 г; H <sub>2</sub> O, 170 мл; Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 90 г
Температура активации, °С	1) 20; 2) 20	1) 20; 2) 20	1) 20; 2) 30...40	1) 20; 2) 80	10...15 (H <sub>2</sub> O)
Продолжительность активации	1) 20 мин; 2) 1 ч	1) 20 мин; 2) 1 ч	1) 30 мин; 2) 3,5 ч	1) 1 ч; 2) 1 ч	2 ч
Температура алкилирования, °С	1) 20; 2) 20	1) 20; 2) 20	От 90...100 до 130 и P = 25...30 атм	1) 20; 2) 60...80	40...45

Компоненты	Рецепты				
	1	2	3	4	5
Продолжительность алкилирования, ч	1) 2,5...3; 2) 12	1) 2 при встряхивании; 2) 24	12...14	1) 0,5; 2) 2...3	2 + 0,5...1
Температура отмывки, °С	1) 100 (водой); 2) 100	1) 50...70; 2) 100	1) 100 (водой) 2) 90 (0,5%-ный НСООН); 3) 80 (дистиллированной водой)	1) 80; 2) 50...60; 3) 100 (водой)	80 (60%-ным спиртом)
Продолжительность отмывки водой	1) 10...15 мин; 2) 10 мин.	1) 10...15 мин; 2) 5...10 мин	1) 1,5...2 ч; 2) 2...3 ч; 3) 1 ч	1) Отгонка бензола; 2) отжим диэтилсульфата; 3) 0,5 ч	Многочетное экстрагирование
Режим сушки: температура, °С давление, мм рт. ст.	80	80 5...10	80	80	70

### Методики получения простых эфиров целлюлозы

Согласно рецептам 1 и 2, получают метилцеллюлозу (МЦ), образование которой можно представить схемой



где  $k$  – степень замещения (метоксилирования);  $n$  – степень полимеризации.

Навеску хлопковой целлюлозы увлажняют в течение 1...1,5 ч водяным паром на воронке Бюхнера, укрепленной в колбе, в которой кипятят воду (рис. 29).

Увлажненный линт, содержащий около 30% воды, помещают на 2 сут в банку с притертой крышкой. Содержание воды определяют взвешиванием материала до и после увлажнения. Подготовленный таким образом линт помещают в высокий стеклянный стакан емкостью 250 мл, наливают 150 мл 40%-ного раствора едкого натра и прикрывают часовым стеклом. Через

20 мин часть раствора NaOH декантируют и восполняют это количество новой порцией 40%-ного раствора едкого натра. Через 1 ч со времени погружения линта в раствор NaOH из щелочной целлюлозы удаляют избыток щелочи, отжимая ее на воронке Бюхнера до тех пор, пока масса продукта не составит 45...50 г.

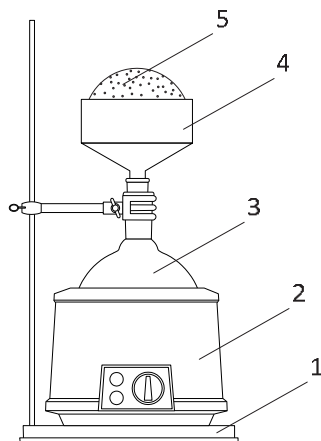


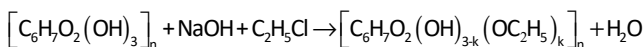
Рисунок 29. Прибор для увлажнения целлюлозы:

1 – штатив; 2 – колба нагретель; 3 – колба с водой; 4 – воронка Бюхнера;  
5 – навеска хлопкового линтера (лент).

Затем щелочную целлюлозу погружают в предварительно приготовленную метилирующую смесь, состоящую из толуола и диметилсульфата. Диметилсульфат применяют свежеперегнанный. А так как диметилсульфат обладает сильным ядовитым действием, все работы над ним необходимо проводить под тягой, в перчатках. Метилирование проводят в банке с притертой крышкой. В течение первых 2...3 ч смесь фильтруют через фильтр Шотта № 1, промывают на фильтре кипящей дистиллированной водой в течение 10...15 мин. В зависимости от степени этерификации метилцеллюлоза растворяется или набухает в холодной воде, но не растворяется в горячей. Полученный продукт является достаточно чистым. Остатки толуола можно удалить кипячением в воде в открытом стакане в течение 10 мин. После высушивания в вакуум-сушильном шкафу при 80°C получают продукт, не растворяющийся в холодной воде, но набухающий в ней. Для получения водорастворимого продукта необходимо несколько раз повторить операцию этерификации. Смесь извлекают из

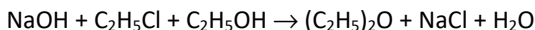
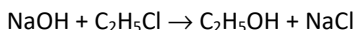
банки, в которой проводили этерификацию, отжимают или центрифугируют для удаления максимального количества жидкости и сразу же погружают в 40%-ный раствор едкого натра. Затем повторяют этерификацию и обработку щелочью. Продукт, предназначенный для повторной этерификации, не следует промывать водой, так как при такой промывке в 40%-ном растворе едкого натра образуются комки, что значительно затрудняет доступ реагентов (едкого натра и диметилсульфата). После пятикратной этерификации получают продукт, содержащий около 30% метоксильных групп и растворяющийся в холодной воде.

Согласно рецепту 3, получают этилцеллюлозу (ЭЦ), используя в качестве алкилирующего реагента хлористый этил. Процесс этерификации можно представить схемой:



где k – степень замещения.

Побочные реакции:



Получение этилцеллюлозы начинают с приготовления щелочной целлюлозы. Для этого навеску хлопкового отбеленного линта помещают в фарфоровый стакан емкостью 2 л и заливают 50%-ным водным раствором едкого натра. Через 0,5 ч содержимое стакана переносят в смеситель Вернера – Пфлейдерера и перемешивают в течение 3,5 ч при 30...40°C. Другой способ приготовления щелочной целлюлозы основан на том, что линт заливают 50%-ным едким натром непосредственно в смесителе. Сначала заливают 75% необходимого количества едкого натра и перемешивают массу 2,5...3 ч. Остальное количество щелочи добавляют в конце процесса. Полученную щелочную целлюлозу используют на стадии этерификации. Этерификацию щелочной целлюлозы осуществляют в автоклаве из кислотоупорной стали, плакированной никелем. Автоклав имеет якорную мешалку и вертикальные отража-

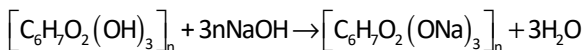


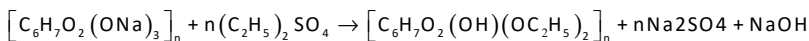
тельные стержни, улучшающие перемешивание реакционной массы. Мешалки и стержни также должны быть изготовлены из кислотоупорной никелированной стали. Автоклав снабжен термометром в защитной гильзе, заполненной маслом, и манометром. Аппарат помещают на масляную баню и нагревают. Необходимо следить, чтобы масло из сальника не попадало в реакционную массу. Автоклав снабжен двумя штуцерами, к одному из которых присоединен холодильник, а также сборник воды и побочных продуктов (спирта и эфира), второй штуцер связан с баллоном.

Щелочную целлюлозу загружают в автоклав емкостью 5 л и подают из баллона хлористый этил. Содержимое автоклава непрерывно перемешивают якорной мешалкой (30 об/мин). В начале реакции в автоклаве поддерживают температуру 90...100°C, затем ее постепенно повышают до 130°C, давление в аппарате составляет 25...30 атм. Перемешивание при установившемся режиме продолжают в течение 12...14 ч. Затем обогрев прекращают и уменьшают давление, одновременно отгоняя побочные продукты реакции: этиловый спирт, этиловый эфир, воду. Теплую реакционную массу выливают в стакан с водой емкостью 5 л. Этилцеллюлоза выделяется в виде пористых комочков, которые отделяют на воронке Бюхнера (с фильтром из проволочной сетки, изготовленной из кислотоупорной стали или из стеклоткани) и промывают водой. Для лучшей отмывки крупные кусочки материала следует растереть в фарфоровой ступке.

Этилцеллюлозу, отмывтую от щелочи, заливают 0,5%-ным раствором муравьиной кислоты и оставляют на несколько часов, изредка перемешивая массу. Затем этилцеллюлозу отсасывают на воронке Бюхнера с кислотоупорным фильтром. Продукт многократно промывают дистиллированной водой и сушат при 80°C.

Согласно рецепту 4, этилцеллюлозу получают взаимодействием щелочной целлюлозы с диэтилсульфатом:



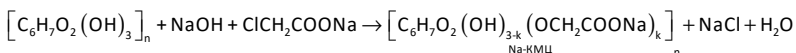
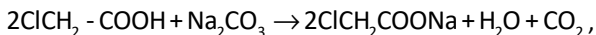


Обычно при однократной обработке можно ввести 2...2,5 этоксильные группы на одно элементарное звено целлюлозы.

Процесс начинают с активации целлюлозы щелочью. Для этого 10 г хлопковой целлюлозы пропитывают 50%-ным раствором NaOH. После выдержки при 20°C в течение 1 ч избыток раствора щелочи отжимают. Щелочную целлюлозу помещают в колбу с холодильником и насадкой, наливают 20 мл бензола и остаток воды отгоняют с бензолом.

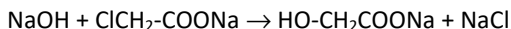
Полученную щелочную целлюлозу помещают в трехгорлую колбу с обратным холодильником, ловушкой Дина – Старка и термометром, увлажняют 3 мл дистиллированной воды, добавляют 70 мл бензола и при комнатной температуре вводят 9 г твердого едкого натра. Затем в реакционную смесь добавляют 57 мл диэтилсульфата и 2...3 ч нагревают при 60...80°C. Бензол отгоняют, заменив обратный холодильник на прямой. Избыток диэтилсульфата отсасывают на воронке Бюхнера, продукт промывают горячей водой и высушивают в термощкафу.

Согласно рецепту 5, получают карбоксиметилцеллюлозу (натриевую соль Na-КМЦ):



где k – степень замещения.

Побочная реакция:



Процесс получения Na-КМЦ проводят в несколько стадий.

1-я стадия – получение натриевой соли хлоруксусной кислоты. Химический стакан емкостью 750 мл помещают в водяную баню со льдом и загружают в стакан 115 г (12 моль) хлоруксусной кислоты и 170 мл воды. Хлоруксусная кислота вызывает сильные ожоги, поэтому при работе с ней следует пользоваться защитными средствами (очки и резиновые

перчатки) и выполнять работу в вытяжном шкафу. При перемешивании порциями по 20...25 г в реакционную смесь добавляют около 90 г (0,85 моль) углекислого натрия (при этом выделяется  $\text{CO}_2$ ). После введения большей части углекислого натрия проверяют pH. Затем добавляют углекислый натрий порциями по 2...3 г до достижения pH около 5.

2-я стадия процесса – получение щелочной целлюлозы (активация целлюлозы) – может выполняться по-разному, в зависимости от типа используемого целлюлозного сырья.

Навеску 150 г тонко измельченной отбеленной древесной целлюлозы, содержащей 92...95%  $\alpha$ -целлюлозы, помещают в смеситель из кислотоупорной стали, охлаждаемый холодной водой. Затем при перемешивании порциями по несколько миллилитров добавляют 150 г 36%-ного раствора едкого натра. После введения щелочи перемешивание продолжают 2 ч. В течение первого получаса направление вращения лопастей изменяют через каждые 5...6 мин, после чего устанавливают встречное направление вращения лопастей (с целью перетирания массы) и лишь каждые 20 мин изменяют его на 3 мин. Для уменьшения степени полимеризации продукта можно увеличивать продолжительность реакции или повышать температуру.

Вместо отбеленной древесной целлюлозы можно использовать коротко нарезанные отходы вискозного волокна. При этом методика не меняется, но продукт отличается меньшей вязкостью и лучшей растворимостью в воде.

После тщательного измельчения может быть использован также отбеленный хлопковый линт. В этом случае щелочную целлюлозу приготавливают по методике, описанной при получении этилцеллюлозы по рецепту 3, с некоторыми изменениями. При этом щелочная целлюлоза обладает более высокой вязкостью по сравнению с продуктом, полученным из древесной целлюлозы. Навеску 100 г отбеленного воздушно-сухого линта помещают фарфоровый стакан емкостью 2 л и заливают 1400 г (17,5 моль) 18%-ного водного раствора едкого натра. Через 0,5 ч содержимое стакана переносят в смеситель Вернера – Пфлейдерера из кислотоупорной стали и перемешивают при 30...40°C в течение 3,5 ч. Из

полученной кашицеобразной реакционной массы на центрифуге удаляют избыток щелочи. Масса отжатой реакционной массы должна превосходить массу исходного хлопкового линта в 2,8...3 раза.

3-я стадия процесса – этерификация щелочной целлюлозы натриевой солью хлоруксусной кислоты.

Щелочную целлюлозу, приготовленную описанным выше методом, загружают в смеситель с раствором натриевой смеси хлоруксусной кислоты. Для равномерного распределения раствор можно распылять струей воздуха или добавлять по каплям при непрерывном перемешивании содержимого смесителя. После добавления раствора смеситель закрывают и нагревают его содержимое до 40...45°C при непрерывном перемешивании. Перемешивание продолжают 2 ч, меняя направление вращения лопастей так же, как и в случае приготовления щелочной целлюлозы. В конце процесса проверяют растворимость продукта в воде и при необходимости увеличивают длительность перемешивания на 0,5...1 ч. В результате этерификации получают техническую натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы, представляющую собой порошок сероватого или желтоватого цвета, содержащий около 28% натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы и примерно 45% воды. В состав технического продукта входят также хлористый и углекислый натрий и натриевая соль гликолевой кислоты. Величина pH технического продукта составляет 8...10. Продукт может быть использован в ряде случаев без сушки и очистки.

Влажную соль карбоксиметилцеллюлозы сушат на фильтровальной бумаге при 70°C, время от времени перемешивая во избежание комкования. В случае необходимости продукт растирают в ступке.

4-я стадия – очистка натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы. Навеску 10 г, высушенной технической Na-KMЦ экстрагируют в аппарате Сокслета 60%-ным этиловым спиртом до тех пор, пока пробы экстракта не будут испаряться полностью, не образуя сухого остатка. При использовании более концентрированных растворов спирта уменьшается растворимость вымываемых солей, вследствие чего увеличивается продолжительность экстракции. Этому способствует уменьшение степени

набухания карбоксиметилцеллюлозы в растворе. Более разбавленные растворы спирта вызывают, напротив, слишком сильное набухание и растворение продукта в процессе экстракции. В гильзе экстракционного аппарата остается натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы, которую сушат и в случае необходимости измельчают. Полученная чистая соль карбоксиметилцеллюлозы имеет степень замещения  $k$ , равную 0,60...0,75.

Карбоксиметилцеллюлозу иначе называют целлюлозно-гликолевой кислотой.

### Задание

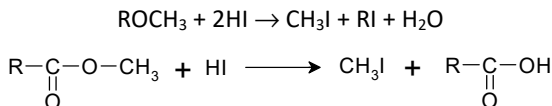
1. Получить один из простых эфиров целлюлозы по заданному рецепту.
2. Определить выход полученного эфира в г и % от заданного целлюлозного сырья.
3. Определить содержание эфирных групп (степень этерификации, гидроксильных групп).
4. Определить растворимость полученного эфира в горячей и холодной воде, ацетоне, спирте, пиридине, диметилформамиде.
5. Получить (один раз) полимерный материал на основе полученного эфира целлюлозы.



## 3.2. Анализ простых эфиров целлюлозы

### Определение метоксильных и этоксильных групп

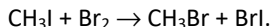
При действии кипящей иодистоводородной кислоты соединения, содержащие спиртовой радикал (простые и сложные эфиры), разлагаются с образованием иодистых алкилов:



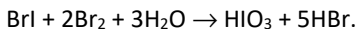
Образовавшийся иодистый метил (этил) может быть выделен из реакционной массы и количественно определен двумя методами: объемным по Фибоку и весовым по Цейзелю.

### **Объемное определение по методу Фибока**

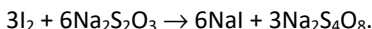
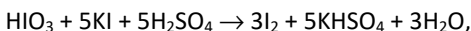
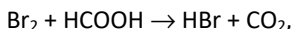
При взаимодействии иодистого алкила с бромом образуется бромистый алкил и бромидиодид:



Избытком брома бромидиодид окисляется в иодноватую кислоту:



Непрореагировавший бром восстанавливают муравьиной кислотой, а выделяющийся после добавления иодистого калия и подкисления иод оттитровывают тиосульфатом натрия:



### **Ход определения**

Для выполнения алкализа необходимо приготовить реагенты, используемые при анализе.

Для анализа применяют иодистоводородную кислоту с концентрацией 55...57% ( $\rho = 1,7 \text{ г/см}^3$ ,  $T_{\text{кип.}} = 127^\circ\text{C}$ ). С целью очистки от летучих примесей кислоту нагревают 2 ч с обратным холодильником в токе углекислого газа или азота, а затем перегоняют из колбы с дефлегматором с небольшим количеством фосфора в токе инертного газа, отбирая фракцию с  $T_{\text{кип.}} 127^\circ\text{C}$ . Хранят кислоту в темной склянке с притертой пробкой.

Навеску 50...60 г красного фосфора обрабатывают на кипящей водяной бане 200...250 мл 15%-ного водного раствора аммиака в течение 30 мин. Затем фосфор отфильтровывают на воронке Бюхнера с помощью водоструйного насоса, промывают горячей дистиллированной во-

дой до нейтральной реакции промывных вод по метиловому оранжевому. Осадок обезвоживают спиртом-ректификатом, сушат на воздухе и хранят в склянке с пришлифованной пробкой. Для приготовления взвеси красного фосфора в воде в колбу помещают 10 г высушенного фосфора и приливают 200 мл воды. Перед употреблением воду сливают и через 10...15 мин нужное количество взвеси вливают в промывной сосуд 3 прибора Фибока, представленного на рис. 30. А также готовят все необходимые растворы: 10%-ный раствор  $\text{CH}_3\text{COONa}$  в ледяной уксусной кислоте; 5%-ный раствор  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ; 10%-ная  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 10%-ный раствор  $\text{KI}$ ; 0,5%-ный раствор крахмала; 0,1%-ный раствор метилового красного в 60%-ном спирте.

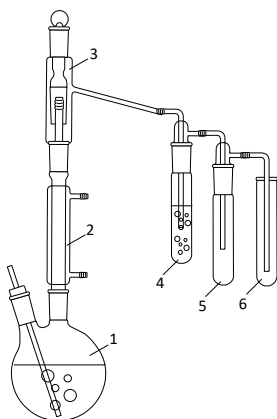


Рисунок 30. Прибор Фибока:

1 – реакционная колба; 2 – холодильник; 3 – прорывной сосуд со взвесью фосфора;  
4, 5, 6 – приемники.

В промывную склянку 3 помещают небольшое количество взвеси красного фосфора в воде для поглощения иода и иодистоводородной кислоты. В поглотительную склянку 4 заливают 12 мл раствора  $\text{CH}_3\text{COONa}$  в ледяной уксусной кислоте, прибавляют 15...20 капель брома, смесь хорошо перемешивают. Наклоняя склянки, переливают в поглотительную склянку 5 примерно третью часть жидкости. Поглотительные

склянки присоединяют к прибору, предварительно смазав шлиф. В пробирку 6 наливают 3...5 мл раствора  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и добавляют 5 капель брома.

В колбу 1 помещают навеску анализируемого высушенного вещества (0,05...0,06 г, взвешенного с точностью до 0,0001 г, и 1,0...1,5 мл расплавленного фенола), нагревают колбу до растворения или набухания навески (в качестве растворителя можно применять смесь фенола и безводного уксусного ангидрида: на 0,06 г вещества необходимо 1 г фенола и 30 капель уксусного ангидрида). Затем в охлажденную колбу для обеспечения равномерного кипения вносят около 0,2 г сухого красного фосфора и 5 мл свежеперегнанной иодистоводородной кислоты и соединяют шлифы.

Поступление углекислого газа из газометра регулируют таким образом, чтобы через промывную склянку с раствором уксуснокислого свинца, помещенную перед прибором, проходило 1–2 пузырька в секунду. Когда ток углекислого газа отрегулирован, трубку, подающую газ в колбу, соединяют с газометром. Поглотительные склянки загораживают асбестовым экраном и начинают нагревать колбу на глицериновой бане до легкого кипения смеси. Нагревание ведут в течение 2 ч.

Через 2 ч снимают поглотительные сосуды 4 и 5, отставляют баню и приоткрывают пробку промывной склянки 3, после чего прекращают подачу углекислого газа. Содержимое поглотительных сосудов, многократно обмывая их дистиллированной водой из промывной склянки, количественно переносят в коническую колбу с пришлифованной пробкой емкостью 500 мл (перед сливом раствора из поглотительных сосудов в колбу вносят 1,5 г  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и растворяют в небольшом количестве воды или вливают 10 мл 25%-ного раствора ацетата натрия). Общий объем жидкости в колбе должен быть около 100...150 мл.

Затем в колбу приливают 5...10 капель муравьиной кислоты (80...100%-ной), смесь встряхивают, приоткрыв пробку колбы, так как при этом выделяется углекислый газ. При правильном проведении анализа желтая окраска брома исчезает уже через несколько секунд. В противном случае приливают еще несколько капель муравьиной кислоты. При добавлении к обесцвеченному раствору 1...2 капель раствора метилового красного розовое окрашивание не должно исчезать (если



окрашивание исчезает – добавляют еще несколько капель муравьиной кислоты и повторно определяют с индикатором).

К свободному от брома раствору приливают 15 мл раствора KI и 10 мл раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , содержимое колбы перемешивают и через 5...10 мин выделившийся иод титруют раствором тиосульфата натрия, применяя в конце титрования раствор крахмала.

Анализируют две пробы. В аналогичных условиях проводят контрольный опыт (без навески).

Содержание алкоксигрупп  $x$  (в %) рассчитывают по формуле

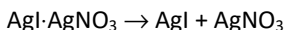
$$x = \frac{(V_2 - V_1) \cdot K \cdot F}{g} \cdot 100,$$

где  $V_1$  – объем 0,1 н.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , пошедший на титрование контрольной пробы, мл;  $V_2$  – объем 0,1 н.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , пошедший на титрование рабочей пробы, мл;  $F$  – поправочный коэффициент 0,1 н.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ;  $K$  – количество алкоксигрупп, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , г (для группы  $\text{OCH}_3$   $K = 0,000517$  г, для группы  $\text{OC}_2\text{H}_5$   $K = 0,000751$  г);  $g$  – навеска анализируемого вещества, г.

Метод Фибока отличается большой точностью даже при очень малых количествах веществ, так как одна метоксильная или этоксильная группа выделяет шесть эквивалентов иода.

### **Весовое определение по методу Цейделя – Прегля**

Метод основан на способности иодистого алкила при взаимодействии с раствором азотнокислого серебра давать двойную соль серебра. Эта соль при разбавлении водой и нагревании распадается с образованием иодистого серебра, по количеству которого рассчитывают содержание алкоксильных групп:



Очистка иодистоводородной кислоты и красного фосфора, а также рекомендации по подготовке прибора и растворению исследуемого вещества описаны в методе Фибока. Раствор азотнокислого серебра го-

товят растворением 12 г  $\text{AgNO}_3$  в 10 мл дистиллированной воды и 90 мл спирта-ректификата.

В промывную склянку вносят 0,5 г красного фосфора и добавляют дистиллированную воду в количестве, достаточном для погружения кончика трубки, подающей газ. В промывной склянке иодистый алкил очищается от иода и иодистоводородной кислоты. В поглотительные склянки наливают свежеприготовленный и профильтрованный раствор азотнокислого серебра, заполнив их примерно на одну треть. В реакционную колбу помещают навеску измельченного и высушенного вещества (0,17...0,25 г), взвешенного с точностью до 0,0002 г, 10...25 мл иодистоводородной кислоты так, чтобы кончик трубки, подающей углекислый газ, был погружен в жидкость, и небольшое количество (на кончике пинцета) красного фосфора. После этого колбу быстро соединяют с промывным прибором и приемниками.

Через боковую трубку в реакционную колбу из газометра через склянку с раствором  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  пропускают углекислый газ со скоростью 1...2 пузырька в секунду. Реакционную колбу осторожно нагревают на глицериновой бане до легкого кипения содержимого. По мере выделения и поглощения иодистого алкила раствором  $\text{AgNO}_3$  раствор благодаря образованию двойной соли мутнеет, а затем в приемниках выпадает белый осадок. Нагревание продолжают до тех пор, пока слой жидкости в приемниках над осевшим осадком не станет прозрачным, после чего нагревание продолжают еще 0,5 ч. Все определение занимает 2...3 ч.

Раствор и осадок из приемников количественно переносят в стакан, разбавляют водой до 500 мл и выпаривают на кипящей водяной бане на четверть объема для разложения двойной соли. При этом выделяется иодистое серебро, которое после добавления 3...5 мл 10%-ной  $\text{HNO}_3$  и кипячения осаждается на дно стакана. Иодистое серебро отфильтровывают через фильтр Шотта, промытый 10%-ной  $\text{HNO}_3$ , дистиллированной водой, а затем спиртом и высушенный до постоянной массы при 105...110°C. Осадок на фильтре промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции, затем спиртом (15...20 мл) и сушат в термостате при 105...110°C до постоянной массы.

Содержание алкоксигрупп  $x$  (в %) определяют по формуле

$$x = \frac{A \cdot K}{g} \cdot 100,$$

где  $A$  – количество образовавшегося  $\text{AgI}$ , г;  $F$  – поправочный коэффициент 0,1 н.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ;  $K$  – количество алкоксигрупп, эквивалентное 1 г  $\text{AgI}$  (для группы  $\text{OCH}_3$   $K = 0,13257$ , для группы  $\text{OC}_2\text{H}_5$   $K = 0,1925$  г);  $g$  – навеска анализируемого вещества, г.

### **Степень замещения карбоксиметилцеллюлозы**

Степень замещения карбоксиметилцеллюлозы можно определить экстракцией примесей из сырого или очищенного продукта (после предварительного высушивания) 60%-ным этиловым спиртом и последующим определением натрия. Определение основано на сжигании продукта с серной кислотой (образуется сернокислый натрий) либо без нее (карбонат натрия) или на потенциометрическом титровании натрия хлорной кислотой в ледяной уксусной кислоте.

Другой метод основан на превращении натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы в нерастворимую медную соль с последующим определением меди.

Содержание натриевой соли в техническом или очищенном продукте определяют, экстрагируя примеси 60%-ным этиловым спиртом.

Содержание влаги определяют высушиванием продукта до постоянной массы при  $130^\circ\text{C}$ .

## **3.3. Получение полимерных материалов на основе простых эфиров целлюлозы**

### **Лаковые композиции из этилцеллюлозы**

Хорошая растворимость эфиров целлюлозы во многих доступных растворителях позволяет получить покрытия из этих красок методом набухания в парах и аэрозолях растворителей и мономеров.

Этилцеллюлоза интересна как пленкообразователь из-за высокой светостойкости, малой горючести, морозостойкости и повышенной устойчивости к действию гидролизующих агентов (щелочей и кислот, за

исключением азотной). Наиболее подходящими для покрытий являются составы на основе этилцеллюлозы марки ЛК, содержащие пластификаторы (3-нафтол, трифенилфосфат), стабилизаторы и пигменты.

### Задание

1. Определить растворимость полученной этилцеллюлозы в толуоле, спиртобензольной смеси, хлороформе или четыреххлористом углероде.
2. Подобрать концентрацию лака для приготовления покрытия на стеклянных, металлических и деревянных подложках.
3. Определить адгезию пленок методом решетчатого надреза.
4. Определить защитные свойства пленок в воде, бензоле, масле, кислоте и щелочи.
5. Определить эластичность пленок, приготовленных на полосках алюминиевой фольги, методом изгиба (по шкале гибкости).



### Пластические массы на основе этилцеллюлозы

В табл. 82 приведены рецепты пластмасс на основе этилцеллюлозы (этилцеллюлозных этролов), а в таблице 83 – клеев из простых эфиров целлюлозы.

Таблица 82. Рецепты для приготовления этилцеллюлозных этролов

Номер рецепта	Основные компоненты пресс-композиции				
	Связующее	Наполнитель	Пластификатор	Краситель	Смазка
1	Этилцеллюлоза, 100 вес. ч.	Древесная мука хвойных пород, 25 вес. ч.	Дибutilфталат, 5 вес. ч.	Диоксид титана, 1,3 вес. ч., ультрамарин, 1,02 вес. ч.	Олеиновая кислота, 1 вес. ч.
2	Этилцеллюлоза, 100 вес. ч.	Древесная мука лиственных пород, 25 вес. ч.	Диэтилфталат, 5 вес. ч.	Краситель красный, 1,5 вес. ч.	Стеарат цинка, 1 вес. ч.

Номер рецепта	Основные компоненты пресс-композиции				
	Связующее	Наполнитель	Пластификатор	Краситель	Смазка
3	Этилцеллюлоза, 100 вес. ч.	Мука репейника, 30 вес. ч.	Трифенилфосфат, 5 вес. ч.	Краситель черный, 1,3 вес. ч.	Силоксановая жидкость, 1 вес. ч.
4	Этилцеллюлоза, 100 вес. ч.	Пищевая мука, 30 вес. ч.	Дибутилсебацат, 5 вес. ч.	Краситель зеленый, 1,5 вес. ч.	ОП-7, 1 вес. ч.
5	Этилцеллюлоза, 100 вес. ч.	Сульфитная целлюлоза, 25 вес. ч.	Полиэтилен-вес. ч. 5 вес. ч.	—	Олеат натрия, 1 вес. ч.
6	Этилцеллюлоза, 100 вес. ч.	Мука репейника, 20 вес. ч., пищевая мука, 20 вес. ч.	Полиэтиленгликольфталат, 5 вес. ч.	—	Стеариновая кислота, 1 вес. ч.

### Клеевые композиции из простых эфиров

Таблица 83. Рецепты клеевых композиций из простых эфиров целлюлозы

Основные компоненты	Рецепты				
	1	2	3	4	5
Эфир целлюлозы	Этилцеллюлоза, 5 г	Этилцеллюлоза, 5 г	Метилцеллюлоза, 5 г	Натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы, 5 г	Метилцеллюлоза, 5 г
Растворитель	Этанол:бензол (1:1), 45 г	Толуол, 45 г	Вода (40°C), 45г	Вода, 95 г	Метанол : метилен-хлорид (1:1), 95 г

### Задание

1. Приготовить клеевую композицию по одному из рецептов.
2. Осуществить склеивание полученным клеем дерева с деревом, стекла со стеклом, бумаги с бумагой, металла с металлом.
3. Определить адгезию клеящих составов к различным подложкам методом решетчатого надреза.



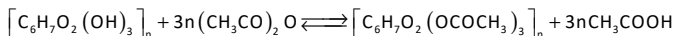
### 3.4. Получение сложных эфиров целлюлозы

Из сложных эфиров целлюлозы наибольший практический интерес представляют триацетат и диацетат, а также ацетобутират, получаемые ацилированием хлопковой целлюлозы.

Свойства ацетатов целлюлозы зависят от содержания в них эфирных групп. С уменьшением степени этерификации улучшается их растворимость в органических растворителях, совместимость с пластификаторами, повышается гигроскопичность и степень набухания продуктов в воде, но ухудшаются прочностные свойства. Триацетилцеллюлоза содержит 62,4% связанной уксусной кислоты и имеет температуру размягчения 290°C. Из-за трудностей переработки и недостаточной растворимости ее переводят в частично гидролизированный триацетат с содержанием 56...60,5% ацетатных групп, растворяющийся в хлорированных углеводородах (метилхлориде, хлороформе, дихлорэтаноле), муравьиной и уксусной кислотах. Такой триацетат обладает более высокими свойствами, чем диацетат, но все же с трудом пластифицируется и недостаточно эластичен.

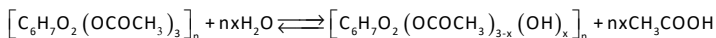
Диацетилцеллюлоза с содержанием связанной уксусной кислоты 53...56% растворяется значительно лучше (практическое значение имеют ее растворы в метил- и этилацетате). Она превосходит триацетат по эластичности, но уступает последнему по механической прочности и водостойкости.

Ацетаты целлюлозы получают этерификацией целлюлозы уксусным ангидридом в присутствии катализатора (серной или хлорной кислоты):



При этом получается трехзамещенный эфир целлюлозы. Теоретическое содержание связанной уксусной кислоты в триацетате целлюлозы равно 62,5%.

Для получения эфиров с меньшей степенью замещения триацетат подвергают гидролизу в присутствии серной или азотной кислоты:



Скорость образования ацетилцеллюлозы по реакции ацилирования уксусным ангидридом зависит от активности исходной целлюлозы и условий проведения процесса. Обычно в производстве ацетилцеллюлозы активацию хлопковой целлюлозы осуществляют ледяной уксусной кислотой. При этом целлюлоза набухает и становится доступной для воздействия уксусного ангидрида. При набухании происходит разрушение надмолекулярной структуры и частичное разрушение межцепных водородных связей. Эффективность активации зависит от состава активирующей смеси, температуры и продолжительности процесса. Осуществить активацию можно замачиванием целлюлозы в большом избытке активирующей смеси или обработкой ее парами.

При активации замачиванием берут целлюлозу с влажностью не более 5% и ледяную уксусную кислоту по массе в 11 раз больше по сравнению с целлюлозой. Продолжительность активации зависит от температуры:

Температура, °С	20	30	80
Продолжительность активации, ч	2...8	1...4	1/4...1/3

Получение триацетилцеллюлозы осуществляют гомогенным или гетерогенным способами. При гомогенном способе получения ацетилцеллюлозы реакционная смесь содержит растворитель, в котором растворяется продукт реакции, в результате чего по окончании процесса ацетилирования реакционная масса представляет собой гомогенный раствор (сироп). Сироп полученного ацетата целлюлозы может перерабатываться без выделения полимера в твердом виде, а при необходимости ацетат высаждают из раствора, промывают и сушат. В качестве растворителя в гомогенном процессе можно применять уксусную кислоту, однако из-за технологических сложностей, возникающих в этом случае (желатинизация сиропов, большие затраты при выделении твердых ацетатов и регенерации стоков), чаще всего используют метилхлорид.

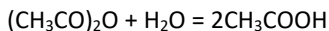
При гетерогенном способе получения триацетилцеллюлозы в состав реакционной смеси вводят растворители, препятствующие раство-

рению продукта (бензол, толуол, ксилол). Триацетат в этом способе получают в твердом виде.

Для получения диацетата целлюлозы применяют гомогенный способ.

### **Получение триацетата целлюлозы гомогенным способом**

Для достижения полного ацетилирования целлюлозы следует применять ацетилирующую смесь определенного состава. Чтобы выдержать соотношение между компонентами ацетилирующей смеси в заданном соотношении, важно учесть присутствующую в реакционной смеси воду, так как часть уксусного ангидрида расходуется в результате гидролиза на образование уксусной кислоты:



Из приведенного уравнения следует, что 1 г воды связывает  $102 : 18 = 5,67$  г уксусного ангидрида. В исходной целлюлозе содержится около 5% воды. Ледяная уксусная кислота так же, как правило, содержит воду. Чтобы выдержать нужное соотношение уксусный ангидрид:уксусная кислота, определяют количество воды в реакционной смеси и в соответствии с этим уменьшают количество уксусной кислоты и увеличивают количество уксусного ангидрида в ацетилирующей смеси.

**Пример расчета.** Для проведения опыта взято 4 г целлюлозы с влажностью 5%. На 1 вес. ч. целлюлозы применяют 4 вес. ч. уксусного ангидрида (А) и 4 вес. ч. уксусной кислоты (К).

Для опыта потребуется

$$4 \cdot 0,95 \cdot 4 = 15,2 \text{ г А и } 15,2 \text{ г К.}$$

Из этого количества образуется

$$\frac{1,13 \cdot 120}{102} = 1,33 \text{ г кислоты.}$$



На связывание воды, содержащейся в 1 г кислоты, расходуется

$$0,05 \cdot 5,67 = 0,284 \text{ г А.}$$

Из этого количества ангидрида образуется

$$\frac{0,284 \cdot 120}{102} = 0,334 \text{ г К.}$$

Необходимое для ацетилирования количество уксусной кислоты  $x$  (в г) находят из уравнения

$$15,2 = 1,33 + 1,284 \cdot x, \text{ откуда } x = 10,8 \text{ г.}$$

Количество уксусного ангидрида, необходимое для ацетилирования  $y$  (в г), равно

$$y = 15,2 + 1,13 + 0,284 \cdot 10,8 = 19,4 \text{ г.}$$

В табл. 84 приведены рецепты и условия для получения триацетилцеллюлозы гомогенным способом.

Таблица 84. Рецепты и условия для получения триацетата целлюлозы гомогенным способом

Основные компоненты	Рецепт			
	1	2	3	4
Исходное целлюлозное сырье, г	Целлюлоза, 9	Очищенная хлопковая целлюлоза, вата или линт, 5	Линт отбеленный, 20	Линт отбеленный, 10
Ацетилирующая смесь, г	Уксусный ангидрид, 20; уксусная кислота ледяная, 40...45	Уксусный ангидрид, 15; уксусная кислота ледяная, 20	Уксусный ангидрид, 60; уксусная кислота ледяная, 6,7	Уксусный ангидрид, 30; уксусная кислота ледяная, 3,35
Катализатор, г	—	Серная кислота ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ), 1...1,5	Серная кислота ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ), 0,2	Серная кислота ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ), 0,1
Растворитель	Уксусная кислота ледяная, 25...30 мл	Уксусная кислота	Метиленхлорид, 80 г	Метиленхлорид, 40 г
Температура ацетилирования, °C	1) 3...4; 2) 4...8; 3) 8...12; 4) 12...20; 5) 20...25; 6) 20...25	1) 8...10; 2) $\leq 35$	1) 8...10; 2) 40	1) 20; 2) 40

Основные компоненты	Рецепт			
	1	2	3	4
Продолжительность ацетилирования, ч	1) 0,5; 2) 0,5; 3) 0,5; 4) 0,5; 5) 0,5; 6) до получения гомогенной массы	1) 0,5; 2) 3...4	1) 0,5; 2) до получения гомогенной массы (сиропа)	1) 0,5; 2) 4...9 (до заданной вязкости)

### Методики получения триацетилцеллюлозы гомогенным способом

Согласно рецепту 1, процесс ацетилирования проводят в приборе, изображенном на рис. 31.

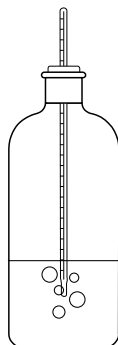


Рисунок 31. Прибор для получения ацетилцеллюлозы

Целлюлозу вносят в банку, приливают охлажденную до 3...4°C ацетилирующую смесь и закрывают банку пробкой, в которой закреплен термометр. Шарик термометра должен находиться на расстоянии 1 см от дна банки.

Банку помещают в баню со льдом или снегом и проводят ацетилирование, постепенно повышая температуру и выдерживая каждый температурный интервал 30 мин:

Температура, °C	3...4	4...8	8...12	12...20	20...25	20...25
Продолжительность выдержки, ч	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	До получения гомогенной массы

В дальнейшем реакцию проводят при 20...25°C до получения гомогенной массы. Реакционную смесь периодически встряхивают и перемешивают.

По окончании ацетилирования в реакционную массу добавляют 25...30 мл ледяной уксусной кислоты и после тщательного перемешивания смесь тонкой струей при перемешивании выливают в ледяную воду. Осажденный ацетат целлюлозы отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают при перемешивании в стакане теплой водой (40...50°C) до нейтральной реакции по метиловому оранжевому, повторно фильтруют, промывают этиловым спиртом и сушат в термостате при 105...110°C до постоянной массы. Высушенный продукт анализируют.

Согласно рецепту 2, получение триацетата целлюлозы гомогенным способом проводят в приборе, изображенном на рис. 32.

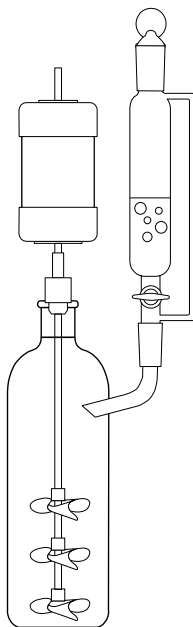


Рисунок 32. Прибор для получения триацетилцеллюлозы гомогенным способом

В широкогорлую пробирку, снабженную мешалкой с герметическим затвором и капельной воронкой, загружают хлопковую целлюлозу (вату или

линтер) и обрабатывают ее холодной ацетилирующей смесью, состоящей из 2 г ледяной уксусной кислоты, 15 г уксусного ангидрида и 1...1,5 г серной кислоты. Смесью готовят отдельно в стакане и заливают в капельную воронку прибора. Прибор помещают в водяную баню и при перемешивании поддерживают температуру реакционной смеси не выше 35°C в течение 3...4 ч. Реакция заканчивается образованием густой прозрачной сиропообразной жидкости. Сироп выливают в избыток воды при перемешивании мешалкой в фарфоровом стакане. Выпавшую ацетилцеллюлозу тщательно отмывают от кислоты сначала в стакане, сливая промывную воду и заливая чистой. Затем отжимают продукт на воронке Бюхнера и между листами фильтровальной бумаги подсушивают сначала на воздухе, а затем в вакуум-сушилке при 60°C.

Согласно рецепту 3, процесс начинают с активации целлюлозы. Для этого навеску тщательно распушенного очищенного линтера (20 г) помещают в стеклянную банку с притертой пробкой и добавляют из пульверизатора 6,7 г ледяной уксусной кислоты, перемешивая целлюлозу стальной мешалкой. Затем банку закрывают крышкой и помещают в термостат на 1 ч при 55°C, охлаждают до комнатной температуры и переносят в трехгорлую колбу прибора. Ацетилирование проводят в трехгорлой колбе, снабженной капельной воронкой, мешалкой с герметическим затвором и обратным холодильником. К активированной целлюлозе через капельную воронку в течение 30 мин добавляют ацетилирующую смесь, состоящую из 60 г уксусного ангидрида, 80 г метиленхлорида и 0,2 г серной кислоты. Во избежание перегрева колбу охлаждают холодной водой. После введения ацетилирующей смеси присоединяют обратный холодильник, помещают колбу в водяную баню и нагревают при 40°C. Когда целлюлоза частично растворится, включают мешалку. В процессе реакции определяют однородность проб «сиропа» под микроскопом при 36-кратном увеличении, допускается наличие небольшого количества волокон, однако лучше, если поле будет прозрачным. Определяют также вязкость сиропа. Для выделения триацетата в твердом виде после тщательного перемешивания раствор выливают в сосуд с 1 л воды с температурой 40°C. При этом полимер осаждается, а метиленхлорид частично испаряется. Сразу после осаждения продукт переносят в сосуд с горячей водой и промывают до полного испарения метиленхлорида, после чего промывают холодной водой до нейтральной реакции промывных вод и высушивают при 100°C.

Согласно рецепту 4, процессу активации целлюлозы предшествует ее увлажнение. С этой целью линт предварительно выдерживают при 20°C и 65%-ной относительной влажности воздуха не менее 24 ч. Подготовленный таким образом линт содержит около 75% смеси. Увлажнение можно проводить в эксикаторе над насыщенным раствором нитрата аммония.

Навеску распушенного и увлажненного линта (10 г) помещают в стеклянную банку с шлифованной пробкой и добавляют 3,35 г ледяной уксусной кислоты. Уксусную кислоту следует тщательно распылить (например, пульверизатором). Эту операцию проводят в вытяжном шкафу в резиновых перчатках и противогазе. Перемешивание целлюлозы при этом способствует более глубокой ее активации. После этого пробку закрывают и выдерживают банку в сушильном шкафу при 35°C в течение 4 ч.

Активированную таким образом целлюлозу охлаждают до комнатной температуры и переносят в трехгорлую колбу с капельной воронкой, через которую постепенно приливают ацетилирующую смесь из 30 г уксусного ангидрида, 40 г метилхлорида и 0,1 г концентрированной серной кислоты. Смесь добавляют по каплям в течение 30 мин, периодически встряхивая колбу. Во избежание повышения температуры на первой стадии реакции колбу охлаждают холодной водой. После введения ацетилирующей смеси присоединяют обратный холодильник и помещают колбу на водяную баню с температурой 40°C. Когда целлюлоза частично растворится, включают мешалку. При перемешивании ацетилирование продолжают, контролируя однородность проб и вязкость раствора. Однородность проб, как и в рецепте 3, определяют под микроскопом с 36-кратным увеличением. Допускается наличие лишь небольшого количества волокон. Вязкость, определяемая временем падения стального шарика диаметром 3,2 мм в трубке диаметром около 30 мм и высотой 15 см, должна быть не меньше 70 с.

В зависимости от качества исходного линта продолжительность ацетилирования составляет 4...9 ч.

После тщательного перемешивания полученный раствор триацетата целлюлозы выливают в сосуд с 0,4 л воды, нагретой до 80°C, при этом метиленхлорид испаряется, а продукт осаждается. Сразу после осаждения продукт переносят в сосуд с горячей водой и нагревают до полного испарения метиленхлорида, после чего промывают холодной водой до нейтральной реакции промывных вод и при 100°C.

### Получение триацетата целлюлозы гетерогенным способом

В табл. 85 приведены рецепты и условия для получения триацетата целлюлозы гетерогенным способом.

Таблица 85. Рецепты и условия для получения триацетата целлюлозы гетерогенным способом

Основные компоненты	Рецепт		
	1	2	3
Исходное целлюлозное сырье, г	Целлюлоза, 4	Линт отбеленный, 20	Разрыхленная целлюлоза, 20
Активирующая смесь	Уксусная кислота ледяная, 8 мл; уксусный ангидрид, 8 мл	Уксусная кислота ледяная, 218 мл (231 г); уксусный ангидрид, 45 мл (49 г)	Уксусная кислота ледяная, 188 мл (198 г); уксусный ангидрид, 38,9 мл (42 г); бензол, 67 мл (60 г)
Режим активации: Т, °C; продолжительность, ч	20 1	20 2	50...55 1
Ацетилирующая смесь	Уксусный ангидрид, 16 мл; бензол, 70 мл; конц. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,2 мл	Уксусный ангидрид, 124 мл (134 г); уксусная кислота ледяная, 31, мл (32,5 г) бензол, 29 мл (25,5 г); хлорная кислота 60%-ная, 0,23 мл (0,2 г)	Уксусный ангидрид, 133,6 мл (141 г); уксусная кислота ледяная, 50,9, мл (54 г); бензол, 106,7 мл (95 г); хлорная кислота, 0,195 мл (0,17 г)

Основные компоненты	Рецепт		
	1	2	3
Режим ацетилирования: Т, °С; продолжительность, ч	3...4°C – 0,5 ч; 4...10°C – 0,5 ч; 10...20°C – 0,5 ч; 20...30°C – 0,5 ч; 40...45°C – 2...7 ч (до растворения триацетата целлюлозы в хлороформе)	20°C – 1 ч; 20...30°C – 1 ч; 30...35°C – 1 ч; 35...40°C – 1...5 ч (до растворения триацетата целлюлозы в смеси 90 об. % метилхлорида и 10 об. % метанола)	23...25°C – 1 ч; 25...30°C – 1 ч; 30...35°C – 1 ч; 35°C – 2...5 ч

### Методики получения триацетата целлюлозы гетерогенным способом

Согласно рецепту 1, процесс начинают с активации исходного целлюлозного сырья. Для этого вначале рассчитывают состав активирующей смеси исходя из содержания воды в реагентах (целлюлозе и уксусной кислоте) так же, как описано при получении триацетата целлюлозы гомогенным способом (рецепт 1). Целлюлозу обрабатывают активирующей смесью в приборе, изображенном на рис. 31, в течение 1 ч при комнатной температуре, периодически перемешивая. Затем содержимое банки охлаждают смесью воды со льдом или снегом до 3...4°C и вводят в банку ацетилирующую смесь, состоящую из 16 мл уксусного ангидрида, 70 мл бензола и 0,2 мл серной кислоты. Шарик термометра должен находиться на расстоянии 1 см от дна банки.

Ацетилирование проводят при периодическом перемешивании смеси и постепенном подъеме температуры с выдержкой при каждом температурном интервале в течение 30 мин:

Температура, °С	3...4	4...10	10...20	20...30	40...45
Продолжительность выдержки, ч	0,5	0,5	0,5	0,5	2...7

Ацетилирование при 40...45°C проводят до тех пор, пока волокна не приобретут способность растворяться в хлороформе.

Полученный ацетат целлюлозы отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают при перемешивании в стакане горячей водой (70...80°C) до полного удаления бензола, а затем теплой водой (40...50°C) до нейтральной реакции по метиловому оранжевому. Продукт снова

отфильтровывают, промывают этиловым спиртом и сушат при 105...110°C в термостате до постоянной массы.

Согласно рецепту 2, процесс начинают с увлажнения хлопковой целлюлозы выдерживанием при 20°C и 65%-ной относительной влажности не менее 24 ч. Увлажнение можно проводить в эксикаторе над насыщенным раствором нитрата аммония. Подготовленный таким образом лент содержит около 75% влаги. 20 г увлажненного описанным способом линта загружают в круглодонную колбу емкостью 500 мл. Заливают его активирующей смесью, состоящей из 218 мл ледяной уксусной кислоты и 45 мл уксусного ангидрида. Колбу помещают на 2 ч в термостат и выдерживают при 20°C. Затем содержимое колбы переносят в толстостенный химический стакан емкостью 1 л. В стакане фарфоровым шпателем из массы отжимают 197 мл активирующей смеси, объем которой измеряют мерным цилиндром.

Активированный лент с оставшейся частью активирующей смеси загружают в ацетилятор, помещенный в термостат. Установка для ацетилирования представлена на рис. 33.

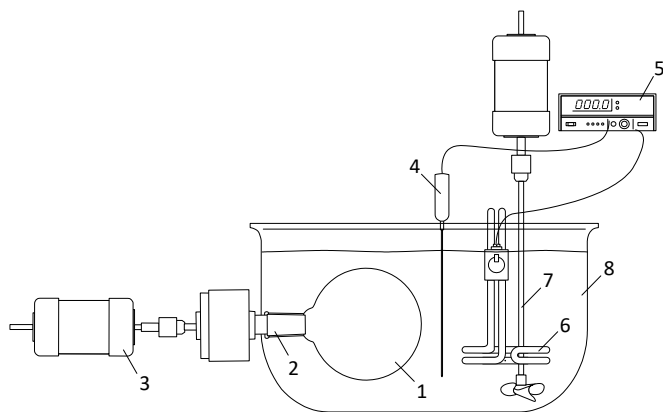


Рисунок 33. Установка для ацетилирования:

- 1 – стеклянная колба емкостью 1 л; 2 – пришлифованная пробка;
- 3 – электродвигатель; 4 – термометр; 5 – блок управления терморегулятора;
- 6 – погружной нагревательный элемент; 7 – мешалка;
- 8 – термостат.



В ацетилятор заливают предварительно приготовленную ацетилирующую смесь с температурой 20°C. Ацетилирующая смесь имеет следующий состав:

- уксусный ангидрид – 134 г (124 мл);
- ледяная уксусная кислота – 32,5 г (31 мл);
- бензол – 25,5 г (29 мл);
- 60%-ный раствор хлорной кислоты  $\text{HClO}_4$  (катализатор) – 0,2 г (0,23 мл).

Ацетилятор герметически закрывают шлифованной пробкой, прикрепляют к вращающемуся устройству, помещенному в термостат. Ацетилятор должен быть полностью погружен в воду. После закрепления ацетилятор приводят во вращательное движение с помощью электродвигателя. В термостате в течение первого часа от начала процесса поддерживают температуру, равную 20°C, затем температуру повышают до 35°C.

Ацетилирование продолжают до тех пор, пока проба продукта не растворится в смеси из 90% об. метилхлорида и 10% об. метилового спирта. В зависимости от реакционной способности линта продолжительность ацетилирования может составлять 4...8 ч.

Продукт ацетилирования представляет собой сильно набухшие волокна, образующие полупрозрачную массу. Эту массу переносят в химический стакан емкостью 1 л, заливают 150 мл бензола и нейтрализуют катализатор, добавляя 5 мл 1%-ного раствора ацетата натрия в ледяной уксусной кислоте. После тщательного перемешивания массы жидкость отжимают фарфоровым шпателем, а продукт промывают еще 2 раза порциями бензола по 150 мл. После промывки остатки бензола удаляют кипячением волокон в дистиллированной воде.

Полученный волокнистый триацетат целлюлозы дополнительно промывают большим количеством дистиллированной воды и сушат при 100°C.

Пробы из реакционной массы отбирают фарфоровым шпателем и промывают описанным выше способом, используя уменьшенные в соответствующее число раз количества бензола и воды. При отборе проб нельзя допускать попадания воды в реакционную смесь.

Получение триацетилцеллюлозы согласно рецепту 3, осуществляют по методике, описанной для рецепта 2. Вначале целлюлозу обрабатывают предварительно нагретой до 50...55°C активирующей смесью (10...14 частей активирующей смеси на 1 часть целлюлозы) в течение 1 ч. После отжима большей части активирующей смеси (не менее 75%) реакционную массу обрабатывают ацетилирующей смесью (из расчета 14–15 частей ацетилирующей смеси на 1 часть целлюлозы). После охлаждения реакционной смеси до 23...25°C постепенно в виде 60%-ного раствора вводят 0,7...1,0%  $\text{HClO}_4$  от массы целлюлозы. Хлорную кислоту предварительно растворяют в ледяной уксусной кислоте. Температура к концу ацетилирования не должна превышать 35°C. Общая продолжительность ацетилирования составляет 6...8 ч.

По окончании ацетилирования хлорную кислоту нейтрализуют 10%-ным раствором ацетата натрия в уксусной кислоте в течение 0,5...1 ч.

Отработанную ацетилирующую смесь, оставшуюся на волокнах триацетата, отмывают вначале бензолом, а затем водой. Проводят 3...4 бензольных отмывки при 6...7-кратном избытке бензола и продолжительности отмывки 1...1,5 ч. Первая порция бензола после промывки идет на регенерацию, а бензол последующих промывок используется повторно. По окончании бензольных промывок загружается горячая вода и подается острый пар для отгонки остатков бензола. Для окончательного удаления свободной уксусной кислоты проводят 1...2 промывки водой при 20...30°C по 30...40 мин каждая. Сушат ацетат при 120...135°C до остаточной влаги  $\leq 3\%$ .

## **Получение диацетата целлюлозы**

Диацетат целлюлозы получают гидролизом триацетата целлюлозы, полученного гомогенным способом. Процесс включает следующие стадии: активация целлюлозы, ацетилирование целлюлозы, частичный гидролиз триацетата целлюлозы, нейтрализация реакционной смеси (деактивация катализатора), отгонка метиленхлорида, осаждение диацетата целлюлозы, его промывка и сушка. В сравнении с гомогенным способом получения триацетата целлюлозы при получении диацетата целлю-

лозы добавляется стадия частичного гидролиза первично образующегося триацетата.

В таблице 86 приведены рецепты и условия для получения диацетата целлюлозы, известного также как ацетонорастворимый ацетат целлюлозы, так как основным отличием диацетата от триацетата является его более высокая растворимость в органических растворителях, в том числе и полная растворимость в ацетоне.

Таблица 86. Рецепты и условия для получения диацетата целлюлозы

Основные компоненты	Рецепт		
	1	2	3
Исходное целлюлозное сырье, г	Линт очищенный – 20	Линт отбеленный – 10	Разрыхленная целлюлоза – 10
Активирующая смесь, г	Ледяная уксусная кислота – 6,7	Ледяная уксусная кислота – 3,35	Ледяная уксусная кислота – 80+100
Режим активации: температура, °С; продолжительность, ч	55 4	55 4	50 или 90 2,5 или 0,5
Ацетилирующая смесь, г	Уксусный ангидрид – 60; метиленхлорид – 80; серная кислота концентрированная – 0,2	Уксусный ангидрид – 30; метиленхлорид – 40; серная кислота концентрированная – 0,1	Смесь 1–3
Режим ацетилирования: температура, °С; продолжительность, ч	1) 20; 2) 35 1) 0,5; 2) 3...4	1) 20; 2) 40 1) 0,5; 2) 4...9	1) 20...23; 2) 40...42 1) 4...6; 2) 6...8
Гидролизующий раствор	Вода дистиллированная, 20 мл; серная кислота концентрированная, 1,3 г	Вода дистиллированная, 10 мл; серная кислота концентрированная, 0,65 г	Вода дистиллированная, (80 °С) 10 мл; серная кислота концентрированная, 0,7 г
Режим гидролиза: температура, °С; продолжительность, ч; давление, КПа	60 6...8 –	60 6...8 –	50...58 3 123
Нейтрализующий раствор, мл	Насыщенный водный раствор ацетата натрия, 8	Насыщенный водный раствор ацетата натрия, 4	Насыщенный водный раствор ацетата натрия, 5

## Методики получения диацетилцеллюлозы

Получение ацетонорастворимого диацетата целлюлозы согласно рецепту 1 начинают с активации хлопковой целлюлозы. Для этого навеску тщательно распушенного линтера помещают в стеклянную банку с притертой пробкой (см. рис. 31) и добавляют 6,7 г ледяной уксусной кислоты, перемешивая целлюлозу стальной мешалкой. Затем банку закрывают крышкой и выдерживают в термостате при 35°C в течение 4 ч. Активированную целлюлозу охлаждают до комнатной температуры и переносят в трехгорлую колбу прибора для ацетилирования.

К активированной целлюлозе через капельную воронку в течение 30 мин добавляют ацетилирующую смесь, состоящую из 60 г уксусного ангидрида, 80 г метиленхлорида и 0,2 г серной кислоты ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ). Чтобы не было перегрева, колбу охлаждают холодной водой. После введения ацетилирующей смеси присоединяют обратный холодильник, помещают колбу в водяную баню и нагревают при 40°C. Когда целлюлоза частично растворится, включают мешалку. В процессе ацетилирования определяют однородность проб «сиропа» под микроскопом при 36-кратном увеличении: допускается наличие небольшого количества волокон, однако лучше, если поле будет прозрачным. Определяют также вязкость по шарикку следующим образом: трубку диаметром 30 мм и высотой 15 см заполняют сиропом и засекают продолжительность падения шарика диаметром 3,2 мм. Она должна быть не менее 70 с.

После достижения необходимой однородности и вязкости полученный сироп триацетата целлюлозы подвергают частичному гидролизу. Для этого в колбу добавляют 20 мл дистиллированной воды и 1,3 г серной кислоты. Обратный холодильник заменяют на прямой, нагревают колбу до 60°C, отгоняя при этом метиленхлорид. Реакцию гидролиза считают законченной, если проба хорошо растворяется в ацетоне. Продолжительность гидролиза составляет 6...8 ч. По окончании гидролиза реакционную массу нейтрализуют добавлением 8 мл насыщенного водного раствора ацетата натрия. После тщательного перемешивания раствор диацетата целлюлозы выливают в сосуд с 1 л воды с температурой 40°C. При этом метиленхлорид испаряется, а диацетат осаждается.

Сразу после осаждения диацетат переносят в сосуд с горячей водой (70...80°C) и промывают до полного испарения метиленхлорида, после чего

промывают холодной водой до нейтральной реакции промывных вод. Сушат продукт при 100°C.

Согласно рецепту 2, отбеленный линт (навеска 10 г) тщательно распушают и увлажняют до влажности 75% по методике, описанной ранее (при получении триацетата целлюлозы гомогенным способом по рецепту 4). Увлажненную целлюлозу затем активируют ледяной уксусной кислотой, после чего ацетилируют в трехгорлой круглодонной колбе с обратным холодильником и мешалкой. При этом методика активации, ацетилирования, а также контроль завершенности процесса получения триацетата целлюлозы, не имеют принципиальных отличий от описанных выше для рецепта 1.

Так же как и для рецепта 1, после достижения необходимой однородности и вязкости полученного сиропа триацетата к нему добавляют 10 г дистиллированной воды и 0,65 г серной кислоты ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ) и заменяют обратный холодильник на прямой. Колбу с реакционной массой нагревают на водяной бане при 60°C примерно 6...8 ч. При этом содержащийся в реакционной массе метиленхлорид частично отгоняют и происходит частичный гидролиз ацетатных групп. Реакцию гидролиза считают завершенной, если проба из реакционной массы хорошо растворяется в ацетоне.

По окончании реакции гидролиза реакционный раствор нейтрализуют добавлением к нему 4 мл насыщенного водного раствора ацетата натрия. После тщательного перемешивания реакционную массу выливают в сосуд с 0,4 л воды, нагретой до 80°C, при этом диацетат целлюлозы осаждается, а метиленхлорид испаряется.

Сразу после осаждения продукт переносят в сосуд с горячей водой и нагревают до полного испарения метиленхлорида. Далее продукт промывают холодной водой до нейтральной реакции промывных вод и сушат при 100°C.

Особенностью методики для получения диацетата целлюлозы согласно рецепту 3 является введение ацетилирующей смеси в три приема.

Исходным сырьем в этом случае может служить древесная сульфитная техническая целлюлоза, которую также предварительно необходимо разрыхлить. Активацию целлюлозы проводят ледяной уксусной кислотой, взятой в избытке. При этом возможная температура около 50°C в

течение 2,5...3 ч, либо 90°C в течение 20...30 мин, после чего требуется охлаждение реакционной массы до 20°C.

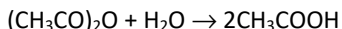
Ацетилирование целлюлозы – процесс экзотермический, поэтому согласно данной методике ацетилирующую смесь подают в трехгорлую колбу при охлаждении и перемешивании реакционной массы в 3 приема, постепенно увеличивая концентрацию уксусного ангидрида в ацетилирующей смеси. Состав ацетилирующей смеси в каждой из трех порций приведен в табл. 87.

Таблица 87. Состав ацетилирующих смесей для получения диацетата целлюлозы

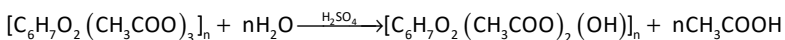
Компоненты смеси, вес. ч. на 100 вес. ч. целлюлозы	Смесь		
	1	2	3
Уксусный ангидрид	3,8	38	38
Метиленхлорид	349	135	106
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ρ=1,84 г/см <sup>3</sup> )	0,2	0,2	0,2

Вначале в колбу подают уксусный ангидрид для связывания воды, при 20°C перемешивают 30 мин. Ацетилирующую смесь подают в 3 приема с интервалом 1...2 ч. Реакционную массу охлаждают с помощью бани, а также частичным испарением метиленхлорида и его конденсации в обратном холодильнике. При подаче ацетилирующей смеси температура не должна превышать 22...23°C. После загрузки ацетилирующей смеси температуру повышают до 40°C и контролируют завершенность процесса «по чистоте поля» – проба сиропа между двумя стеклами не должна содержать непрореагировавших волокон целлюлозы.

Для получения ацетонорастворимого диацетата целлюлозы в колбу подается вода (с T = 80°C), затем серная кислота. Уксусный ангидрид взаимодействует с водой:



Уксусная кислота разбавляется гидролизной водой, а триацетат частично гидролизуется по схеме:



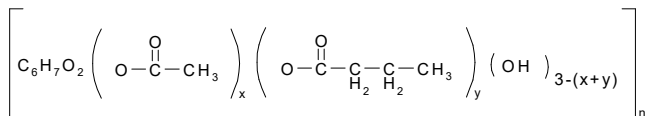
Серная кислота – катализатор процесса гидролиза.

Вначале гидролиз проводят с обратным холодильником и при температуре реакционной массы 50...58°C в течение 3 ч. Затем обратный холодильник заменяют на прямой и продолжают гидролиз при одновременной отгонке метиленхлорида из реакционной массы. Контролируют завершенность гидролиза по способности пробы нацело растворяться в ацетоне.

Полученный в результате гидролиза диацетат целлюлозы высаждают при перемешивании в десятикратный избыток воды или 10...15%-ный водный раствор уксусной кислоты. Предварительно реакционную массу нейтрализуют насыщенным раствором ацетата натрия и нагревают до 80...85°C с целью более полного удаления  $CH_2Cl_2$  из диацетата. Диацетат осаждается при помешивании в течение 10...12 ч. Осадок диацетата отделяют от маточника и тщательно промывают водой, отфильтровывают и сушат до остаточной влажности не более 3% при температуре 110°C.

### Получение ацетобутирата целлюлозы

Ацетобутират целлюлозы является самым востребованным представителем смешанных сложных эфиров целлюлозы. Ацетобутират целлюлозы получают гомогенным способом при действии на целлюлозное сырье смеси уксусного и масляного ангидридов. Его структуру можно представить следующим образом:



Введение более 5% бутиратных групп значительно изменяет свойства полимера: уменьшается плотность и температура размягчения, повышается эластичность и водостойкость, улучшается растворимость и совместимость с пластификаторами.

В зависимости от соотношения кислот уксусной и масляной и условий проведения процесса получают продукты, содержащие 17...48% бутиратных групп, 6...29% ацетатных групп и 0,1...2,5% свободных (незамещенных) гидроксильных групп.

### **Методика получения ацетобутирата целлюлозы**

Хлопковую или древесную сульфитную целлюлозу тщательно разрыхляют, загружают в стеклянную емкость с притертой пробкой и обрабатывают ледяной уксусной кислотой, подогретой до 80°C. Пробку закрывают и выдерживают при 50°C в течение 0,5...1 ч с целью активации.

Активированную целлюлозу переносят в трехгорлую круглодонную колбу с обратным холодильником, мешалкой и капельной воронкой. Колбу помещают в баню с охлаждающей смесью и охлаждают реакционную массу до 5...8°C. После этого при перемешивании и охлаждении из капельной воронки в реакционную массу подают ацилирующую смесь в три приема. Состав этерифицирующих смесей для получения ацетобутирата целлюлозы приведен в табл. 88.

Таблица 88. Состав этерифицирующих смесей для получения ацетобутирата целлюлозы

Компоненты смеси, вес. ч. на 100 вес. ч. целлюлозы	Смесь		
	1	2	3
Масляный ангидрид	175	175	50
Уксусный ангидрид	—	—	75
Метиленхлорид	275	100	100
Хлорная кислота (катализатор)	0,15	0,15	0,23



При получении смешанных сложных эфиров целлюлозы необходимо учитывать разную реакционную способность ангидридов в процессе этерификации. Так, более активный уксусный ангидрид вводят в последнюю очередь, после того как бутирация целлюлозы произойдет в значительной степени. Ввод каждой смеси проводят при перемешивании и охлаждении реакционной массы до 5...8°C с интервалом 1...2 ч. После загрузки третьей порции ацилирующей смеси температура медленно повышается до 30...35°C. Общая продолжительность этерификации 10...11 ч, после чего реакционную массу охлаждают до 20...25°C.

Полученный ацетобутират осаждают при перемешивании десятикратным избытком горячей воды (80°C). Осадок освобождают от маточника декантацией. При высаждении удаляется большая часть метилхлорида, который удаляют полностью отгонкой, соединив реакционную колбу с прямым холодильником. Ацетобутират затем тщательно промывают водой до нейтральной реакции промывных вод и сушат при температуре 80°C.

### Задание

1. Получить один из сложных эфиров целлюлозы заданным способом по заданному рецепту.
2. Определить выход полученного эфира в г и % от загруженного целлюлозного сырья.
3. Определить растворимость полученного сложного эфира целлюлозы в органических растворителях.
4. Определить содержание ацетатных групп.
5. Определить температуру размягчения сложного эфира.
6. Получить один из полимерных материалов из полученного сложного эфира (наполненный пластик – этрол, лаковую композицию или пленку).
7. Написать схемы химических реакций, протекающих на всех стадиях получения эфира целлюлозы и объяснить причины происходящих при этом изменений свойств полимера.



### **Определение ацетатных групп в ацетилцеллюлозе**

Две навески ацетата целлюлозы, взвешенные с точностью до 0,001 г, помещают в конические колбы емкостью 250 мл с притертыми пробками, прибавляют 40 мл 75%-ного этилового спирта и выдерживают 30 мин при 60°C, часто встряхивая. Затем приливают 40 мл 0,5 н. NaOH, закрывают колбы и оставляют стоять 24 ч при 20°C. Титруют избыток щелочи 0,5 н. раствором HCl в присутствии фенолфталеина. Параллельно ставят контрольный опыт.

Содержание ацетатных групп (в %) вычисляют по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot 0,043}{g} \cdot 100 = 4,3 \cdot \frac{(V_1 - V_2) \cdot K}{g},$$

где  $V_1$  – объем 0,5 н. раствора HCl, пошедший на титрование контрольной пробы, мл;  $V_2$  – объем 0,5 н. раствора HCl, пошедший на титрование пробы с навеской, мл;  $K$  – поправка к титру точно 0,5 н. раствора HCl;  $g$  – навеска, г; 0,043 – весовое количество ацетатных групп, соответствующее 1 мл 0,5 н. раствора HCl, г.

### **Определение ацетильных и бутирильных групп в ацетобутирате целлюлозы**

Определяют общее количество ацетильных групп по описанной выше методике. Для отдельного определения ацетатных и бутиратных групп удобен метод Кляйна, по которому смесь солей, полученную после омыления, подкисляют фосфорной кислотой. Соотношение выделившихся уксусной и масляной кислот определяют перегонкой в вакууме.

Хроматографический метод определения кислот также дает хорошие результаты.

### **Изготовление пленки из триацетата целлюлозы поливом из раствора**

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 20 г триацетата целлюлозы и заливают 30 г бутанола, перемешивая стеклянной мешалкой. Затем в капельную воронку заливают 250 г метилхлорида и медленно вливают смесь пластификаторов: 3 г трикрезилфосфата и 3 г диметилфталата.

После перемешивания оставляют тщательно закрытый сосуд при комнатной температуре на 4...6 ч до полного растворения. Если этого не произойдет, то подогревают до 30...35°C на водяной бане, включив обратный холодильник.

Раствор ацетата целлюлозы выливают в кювету или в фильеру (в зависимости от выбранного способа полива). После высушивания пленку снимают и определяют ее свойства. Для получения поливочной пленки используют установку, представленную на рисунках 27 и 28.

### ***Получение пленки из диацетата целлюлозы***

В стеклянную банку помещают 10 г диацетата целлюлозы и смачивают его 30 мл этанола. В отдельной стеклянной банке смешивают 50 мл уксуса с пластификатором: 2 г диметилфталата и 2 г трифенилфосфата. По истечении 1 ч приливают этот раствор к полимеру, смоченному этанолом. Через 4...6 ч образуется прозрачный раствор. Его фильтруют через стеклянный фильтр для удаления нерастворившихся частиц и пузырьков воздуха.

Раствор используют для получения пленок поливом на установках, изображенных на рис. 27 и 28. Высушивают слой сначала при комнатной температуре, а затем при подогреве до 40°C.

### ***Изготовление ацетилцеллюлозного этрола***

Согласно первому рецепту получения этрола, в качестве связующего для этого полимерного композиционного материала следует использовать частично омыленный триацетат целлюлозы, содержащий около 40,3% ацетатных групп – диацетат целлюлозы (10 г).

Предварительно готовят смесь пластификаторов из 16 г диметилфталата, 1 г трикрезилфосфата и 1 г касторового масла в химическом стакане. Пигмент смешивают с сухим диацетатом целлюлозы перед добавлением к нему смеси пластификаторов, а красители, наоборот, смешивают с пластификаторами.

Наиболее часто используемыми пигментами являются титановые белила, обладающие сильной кроющей способностью. Кроме того, можно использовать литопон и другие неорганические (например, ультрамарин, окислы железа и др.) или органические пигменты, стойкие к действию по-

вышенных температур. При изготовлении полупрозрачных и прозрачных материалов применяют органические красители, растворимые в спирте (родамин С, метиловый фиолетовый, оранжевый краситель и др.).

В стакане смешивают диацетат целлюлозы со смесью пластификаторов, пигментом или красителем, стакан накрывают часовым стеклом и оставляют массу на 24...48 ч. После этого содержимое стакана смешивают на лабораторных вальцах при температуре валков 125...140°C с зазором между валками 2 мм; постепенно зазор между валками снижают до 0,5 мм. Когда масса становится однородной, листы с валков снимают, полимер охлаждают и измельчают до порошка, проходящего через сито с отверстиями размером 0,1 мм.

Материал может быть получен также следующим образом. Ацетат целлюлозы, набухший в ацетоне, смешивают при 30...40°C с пластификаторами в смесителе Вернера – Пфлейдерера. Гомогенизацию массы проводят с помощью вальцов вначале при 60...70°C, а затем (после удаления большей части ацетона) при 140°C.

Этрол, полученный описанными методами, пригоден для формирования изделий литьем под давлением и экструзией.

Согласно второму рецепту, с 10 г диацетата целлюлозы смешивают в смесителе в течение 15...20 мин 2,5 г диметилфталата, 2,5 г трифенилфосфата, 0,2 г этилолеата, 0,1 г двуокиси титана и 0,001 г лимонной кислоты. Затем смесь вальцуют при температуре рабочего валка 100°C, холостого валка – 90°C и фрикции 1:1,4 в течение 15...20 мин. Провальцованный материал охлаждают и измельчают. Порошкообразный этрол перерабатывают экструзией при температуре в цилиндре 120...160°C, а в головке – 200...210°C. На выходе из головки горячее изделие охлаждают воздухом.

Аналогично получают ацетобутиратцеллюлозный этрол, пластифицированный эфирами фталевой, адипиновой, себаценовой и фосфорной кислот, с красителями.

Области применения сложных, а также простых и смешанных эфиров целлюлозы весьма разнообразны. Основные направления использования – производство:

- искусственных волокон;

- эфироцеллюлозных пластмасс;
- различных пленок, полупроницаемых мембран;
- лакокрасочных материалов.

Эфиры целлюлозы применяют также как загустители, пластификаторы и стабилизаторы глинистых растворов для буровых скважин, асбо- и гипсоцементных штукатурных смесей, обмазочных масс для сварных электродов, водоэмульсионных красок, красителей (при печати по тканям), зубных паст, парфюмерно-косметических средств, водно-жировых фармацевтических составов, пищевых продуктов (например, соков, муссов); связующие в литейных производствах; эмульгаторы при полимеризации; ресорбенты загрязнений в синтетических моющих средствах; флотореагенты при обогащении различных руд; текстильно-вспомогательные вещества (например, аппретирующие и шлихтующие); компоненты клеевых композиций и др.

### Задание

1. Проверить растворимость полученного ацетобутирата целлюлозы в ацетоне, циклогексаноне, этилацетате, бензоле, метилхлориде, дихлорэтаноле.
2. Подобрать концентрацию ацетобутирата целлюлозы в подходящих растворителях.
3. Получить лак на основе ацетобутирата целлюлозы и приготовить из полученного лака пленки методом полива на стеклянные подложки и методом окунания на полоски алюминиевой фольги.
4. Определить адгезию пленок и их защитные свойства методом решетчатого подреза (в воде, бензине, кислоте, щелочи, масле).
5. Определить эластичность пленки по шкале гибкости.
6. Параллельно приготовить пленки из триацетата и диацетата целлюлозы.
7. Сравнить свойства пленок, полученных из разных сложных эфиров целлюлозы.



## **Глава 4. Превращения полиакриламида**

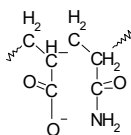
### **4.1. Гидролиз полиакриламида**

#### ***Особенности гидролиза полиакриламида***

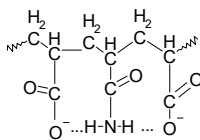
Химические реакции полимеров характеризуются рядом особенностей, отличающих их от реакций низкомолекулярных веществ. На химические превращения макромолекул и свойства полимеров может влиять природа реагента, эффект соседних звеньев, электростатический, конфигурационный, конформационный и надмолекулярный эффекты, эффект тактичности.

Макромолекулы полимеров по химическому поведению отличаются от низкомолекулярных аналогов вследствие цепного характера. Так, в отличие от низкомолекулярных соединений полимеры способны к реакциям деполимеризации (например, полиметилметакрилат и полиметиленоксид) и внутримолекулярной циклизации (например, поливиниловый спирт и полиакрилонитрил).

Эффект соседних звеньев заключается во влиянии прореагировавших функциональных групп в макромолекуле на реакционную способность соседних групп. В результате реакционная способность функциональных групп может изменяться с изменением степени конверсии. Примером такой реакции может служить щелочной гидролиз полиакриламида (ПАА). Скорость гидролиза полиакриламида выше, чем акриламида, что объясняется содействием гидролизу амидных групп, ближайших ионизированных карбоксильных групп (I). Однако при глубоких конверсиях может происходить блокирование амидных групп двумя ионизированными карбоксильными группами (II), что приводит к неполноте щелочного гидролиза полиакриламида (в обычных условиях степень превращения не превышает 70%) и замедлению скорости реакции:



I



II

Электростатические эффекты проявляются при взаимодействии полииона с заряженными низкомолекулярными реагентами. Например, скорость щелочного гидролиза полиакриламида уменьшается с увеличением степени конверсии вследствие усиления электростатического отталкивания между катализирующими гидролиз ионами  $\text{OH}^-$  и накапливающимися в ходе гидролиза ионами  $\text{COO}^-$  в макромолекуле.

Варианты и условия проведения процессов гидролиза полиакриламида приведены в табл. 89.

Таблица 89. Варианты и условия проведения процессов гидролиза полиакриламида

Компоненты и условия	Вариант				
	1	2	3	4	5
Полиакриламид	1%-ный водный раствор, 50 мл	1%-ный водный раствор, 50 мл	1%-ный водный раствор, 50 мл	1%-ный раствор, 50 мл; 0,75%-ный раствор, 50 мл; 0,5%-ный раствор, 50 мл; 0,25%-ный раствор, 50 мл	1%-ный водный раствор, 50 мл
Акриламид	—	1%-ный водный раствор, 50 мл	—	—	—
Гидроксид натрия	5 М водные растворы, 2,5 мл	5 М водные растворы, 2,5 мл	5 М раствор, 2,5 мл; 5 М раствор, 1,5 мл; 5 М раствор, 1 мл; 5 М раствор, 0,5 мл	5 М раствор, по 2,5 мл	5 М раствор, 2,5 мл

Компоненты и условия	Вариант				
	1	2	3	4	5
Температура, °C	50	50	50	50	1) 70; 2) 60; 3) 50; 4) 40
Продолжитель- ность гидролиза, ч	2	2	2	2	1) 2; 2) 2; 3) 2; 4) 2

### Методика проведения гидролиза

Процесс щелочного гидролиза полиакриламида проводят в приборе, показанном на рис. 34, или в трехгорлой колбе (рис. 35).

Согласно варианту 1, в реакционный сосуд емкостью 70 мл (рис. 34) наливают 50 мл 1%-ного водного раствора полиакриламида и термостатируют при 50°C и перемешивании. По достижении заданной температуры в реакционной среде добавляют при перемешивании 2,5 мл 5 М раствора гидроксида натрия, принимая этот момент за начало процесса. Реакцию проводят при 50°C в течение 2 ч.

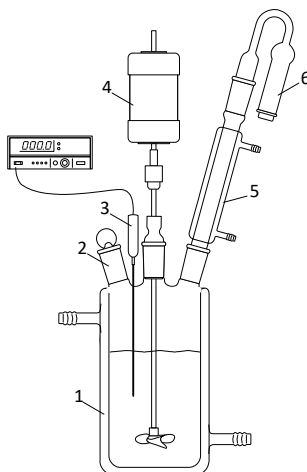


Рисунок 34. Прибор для проведения реакции гидролиза:

- 1 – реактор; 2 – горло для отбора проб; 3 – термометр; 4 – мешалка;  
5 – обратный холодильник; 6 – хлоркальциевая трубка.



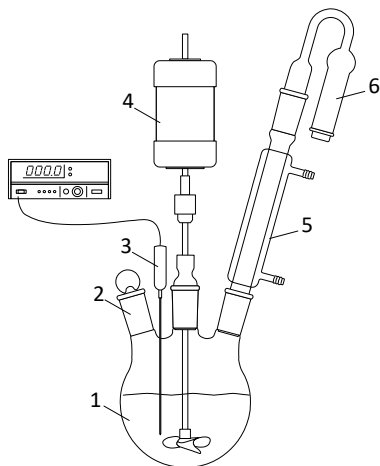


Рисунок 35. Прибор для проведения реакции гидролиза:  
 1 – трехгорлая колба; 2 – горло для отбора проб; 3 – термометр;  
 4 – мешалка; 5 – обратный холодильник;  
 6 – хлоркальциевая трубка.

Кинетику гидролиза контролируют потенциометрическим методом. Для определения степени гидролиза полимера через 5 мин после начала реакции с помощью шприца на 2 мл с длинной иглой отбирают пробу (2 мл). Последующие пробы отбирают через каждые 15 мин в течение первого часа и через 30 мин в течение второго часа. Для определения степени гидролиза полимера пробу реакционной смеси помещают в бюкс, содержащий 50 мл дистиллированной воды, и проводят потенциометрическое титрование на pH-метре со стеклянным и хлорсеребряным электродами.

### **Определение степени гидролиза**

На основании данных потенциометрического титрования определяют степень гидролиза полимера – содержание звеньев акрилата натрия (АН) в макромолекулах гидролизованного полиакриламида (в % мол.):

$$CГ = \frac{(V - V_0) \cdot 71 \cdot 0,001}{\frac{C \cdot V_1}{100} - (V - V_0) \cdot N \cdot 23 \cdot 0,001} \cdot 100,$$

где  $V_0$  и  $V$  – объемы раствора гидроксида натрия, пошедшие на титрование рабочей и контрольной пробы, мл;  $N$  – концентрация раствора гидроксида натрия, моль/л;  $C$  – концентрация полимера в пробе, г;  $V_1$  – объем отобранной пробы, мл.

Полученные данные заносят в таблицу результатов (табл. 90).

Таблица 90. Форма записи результатов

№ п/п	Время отбора проб, мин	Количество добавленной щелочи $V$ , мл	Степень гидролиза, % мол.

На основании полученных данных строят кинетическую кривую изменения степени гидролиза полиакриламида.

Для оценки молекулярной массы сополимера проводят вискозиметрические измерения, используя вискозиметр с диаметром капилляра 0,56 мм, согласно методике, описанной ниже.

### **Определение молекулярной массы полимера вискозиметрическим методом**

Время истечения раствора через капилляр изменяется пропорционально изменению вязкости раствора. В основе вискозиметрического метода лежит сравнение времени истечения раствора полимера в органическом растворителе и времени истечения чистого растворителя через один и тот же капилляр при постоянной температуре. Рассчитывают относительную вязкость по формуле

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \eta_{\text{отн}}$$

где  $\eta_{\text{отн}}$  – относительная вязкость полимера;  $\tau_1$  – время истечения раствора полимера в органическом растворителе, с;  $\tau_2$  – время истечения чистого растворителя (без полимера), с.

Сопоставление  $\tau_1$  и  $\tau_2$  корректно в том случае, если концентрация раствора сравнительно невелика. Рекомендуется приготовить 0,5, 0,25 и 0,125%-ный растворы очищенного полимера в таком органическом растворителе, который хорошо растворяет полимер (лучше при комнатной температуре) и для которого имеются в литературе константы  $K$  и  $\alpha$ . Для определения  $\tau_1$  и  $\tau_2$  необходим вискозиметр и секундомер. Вискозиметр (лучше с диаметром капилляра 0,5...0,6 мм) промывают ацетоном, сушат на воздухе, закрепляют в строго вертикальном положении в лапке штатива и подают в рубашку вискозиметра жидкость из термостата (рис. 36).

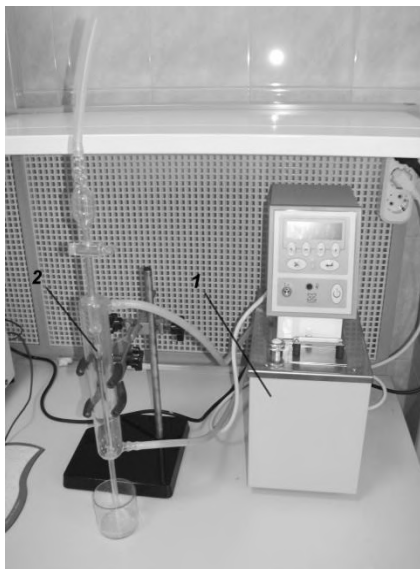


Рисунок 36. Установка для определения молекулярного веса полимеров вискозиметрическим методом:

1 – термостат; 2 – капиллярный вискозиметр ВПЖ-3.

В резервуар вискозиметра заливают выбранный растворитель в таком объеме, чтобы при помощи груши растворитель свободно засасывался выше верхней метки измерительного объема. При достижении верхней метки этого объема включают секундомер, а после достижения нижней метки его выключают и замеряют таким образом  $\tau_2$ . Эту процедуру повторяют три раза и высчитывают среднее значение. Затем в резервуар вискозиметра последовательно заливают 0,5, 0,25 и 0,125%-ные растворы полимеров в тех же объемах, что и чистый растворитель, и определяют  $\tau_1$ . Зная  $\tau_2$  и  $\tau_1$ , определяют  $\eta_{\text{отн}}$ , а затем по формуле рассчитывают удельную вязкость  $\eta_{\text{уд}}$ :

$$\frac{\tau_1 - \tau_2}{\tau_2} = \eta_{\text{отн}} - 1 = \eta_{\text{уд}},$$

где  $\eta_{\text{уд}}$  – удельная вязкость.

Далее вычисляют  $\frac{\eta_{\text{уд}}}{C}$ , т. е. приведенную вязкость ( $C$  – концентрация раствора полимера в г/мл или в г/100 мл раствора).

Результаты заносят в табл. 91.

Таблица 91. Результаты вискозиметрических экспериментов

Показатели	Результаты			
	1-е значение	2-е значение	3-е значение	Среднее значение
Время истечения растворителя, с				
Время истечения 0,5%-ного раствора полимера, с				
Время истечения 0,25%-ного раствора полимера, с				
Время истечения 0,125%-ного раствора полимера, с				

Исходя из средних значений времени истечения растворителя и растворов полимеров, вычисляют относительные вязкости растворов полимеров, затем удельные вязкости и далее приведенные вязкости.

Затем строят график в координатах  $\frac{\eta_{\text{уд}}}{C} - C$ . Экстраполируя прямую на ось ординат, находят характеристическую вязкость  $[\eta]$ , которая равна  $\lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{уд}}}{C}$ . Зная  $[\eta]$ , рассчитывают молекулярную массу полимера по уравнению Марка – Хаувинка:

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

где  $K$  – справочная константа, характерная для данного полимергомологического ряда;  $\alpha$  – константа, характеризующая взаимодействие полимера с растворителем (также справочная величина).

Константа  $\alpha$  в зависимости от свойств растворителя имеет значение от 0,5 до 1.

Величину  $K$  можно вычислить, определив молекулярную массу полимера каким-либо другим методом.

### **Подбор концентрации раствора полимера**

Полимеры и сополимеры получены в суспензионном процессе в данной работе по разным рецептам, а потому имеют разное строение и среднюю длину полимерных цепей (молекулярную массу). Вязкость таких растворов при одной и той же концентрации будет различна. Это приводит к необходимости для каждого из полученных полимеров (сополимеров) подобрать подходящую концентрацию раствора (лака) для приготовления пленок.

Вначале готовят 5 г 10%-ного раствора полимера (сополимера) в подходящем растворителе и оценивают равномерность и толщину пленки. Концентрацию лака постепенно увеличивают добавлением в него дополнительной навески полимера (сополимера), а если пленки слишком толстые, то лак постепенно разбавляют добавлением в него новой порции растворителя.

На основании найденных из зависимости  $\frac{\eta_{уд}}{C} - C$  значений предельных чисел вязкости  $[\eta]$  определяют молекулярную массу сополимера по уравнению Марка – Хаувинка, в котором константы определяют в зависимости от степени гидролиза полиакриламида по данным рис. 37.

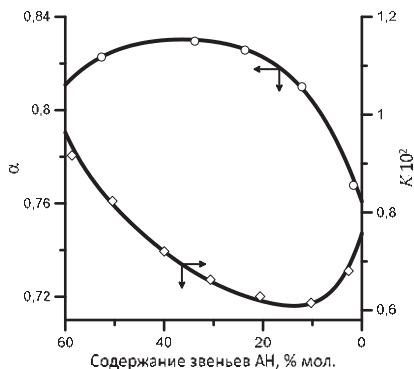


Рисунок 37. Зависимость констант  $K$  и  $\alpha$  в уравнении  $[\eta] = K \cdot M^\alpha$  от степени гидролиза полиакриламида (АН – акрилат натрия)

### Задание

1. Написать схему реакции гидролиза полиакриламида.
2. Сравнить химический состав полимера до и после гидролиза.
3. Определить молекулярную массу полученного сополимера.



Согласно варианту 2, проводят щелочной гидролиз водных растворов полиакриламида и мономерного акриламида в одинаковых условиях: гидролиз 1%-ных растворов в присутствии 2,5 мл 5 М раствора гидроксида натрия при 50°C в течение 2 ч. Методика гидролиза, потенциометрический анализ проб реакционных растворов и расчет степени гидролиза аналогичны описанным для варианта 1. На основании полу-

ченных данных строят кинетические кривые гидролиза полиакриламида и акриламида.

### Задание

1. Сравнить кинетические кривые щелочного гидролиза полиакриламида и его низкомолекулярного аналога.
2. Объяснить различия в поведении полимера и мономера при гидролизе.



Согласно варианту 3, проводят гидролиз при различных концентрациях щелочи. Загрузив в реакционный сосуд 50 мл 1%-ного водного раствора полиакриламида, термостатируют его при 50°C, после чего добавляют 2,5 мл 5 М раствора гидроксида натрия. Далее продолжают гидролиз при 50°C в течение 2 ч, отбирая пробы по 2 мл для потенциометрического определения степени гидролиза полимера по методике, описанной для варианта 1.

Аналогичные опыты проводят также при различных концентрациях гидролизующего агента. Для этого в 50 мл 1%-ного раствора полиакриламида в реакционном сосуде вводят по 1,5; 1,0; 0,5 мл 5 М раствора гидроксида натрия. Результаты каждого опыта вносят в табл. 92.

Таблица 92. Форма записи результатов

№ п/п	Время отбора проб, мин	$C_{\text{NaOH}}$ при гидролизе, моль/л	Количество добавленной щелочи, мл	Степень гидролиза, % (мол.)

На основании полученных данных строят на одном графике кинетические кривые изменения степени гидролиза полиакриламида для четырех опытов, проведенных при различных концентрациях гидролизующего агента. По тангенсу угла наклона касательной, проведенной к начальному участку кривой, с осью абсцисс определяют начальную скорость гидролиза  $v$ . Затем находят логарифмы  $v$  и концентрации гидроксида натрия. Результаты расчетов для четырех опытов вносят в табл. 93.

Таблица 93. Форма записи результатов

№ п/п	$C_{\text{NaOH}}$ , моль/л	$\lg C_{\text{NaOH}}$	$v$ % мол./мин	$\lg v$

На основании полученных данных строят график зависимости  $\lg v - \lg C_{\text{NaOH}}$  и по тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс определяют порядок скорости гидролиза полиакриламида по гидроксиду натрия.

### Задание

1. Провести щелочной гидролиз полиакриламида при различных концентрациях щелочи (концентрация полимера постоянна).
2. Определить химический состав продуктов гидролиза в пробах реакционной смеси.
3. Определить порядок реакции щелочного гидролиза полиакриламида по щелочи.



Согласно варианту 4, проводят гидролиз полиакриламида при заданной постоянной концентрации гидроксида натрия и переменной концентрации полимера. Для этого разбавлением исходного 1%-ного раствора полиакриламида дистиллированной водой приготавливают по 50 мл 0,75, 0,5 и 0,25%-ные растворы полимера. Тщательно перемешивают растворы полиакриламида магнитной мешалкой и добавляют в каждый раствор по 2,5 мл 5 М раствора гидроксида натрия. Полученные растворы вносят в табл. 94.

Таблица 94. Форма записи результатов

№ п/п	Время отбора проб, мин	$C_{\text{ПАА}}$ при гидролизе, моль/л	Количество добавленной щелочи, мл	Степень гидролиза, % (мол.)

На основании полученных данных строят на одном графике кинетические кривые изменения степени гидролиза полимера при четырех различных концентрациях полимера. По каждой кинетической кривой



определяют начальную скорость гидролиза, проводят логарифмирование и полученные данные вносят в табл. 95.

Таблица 95. Форма записи результатов

№ п/п	$C_{\text{ПАА}}$ , моль/л	$\lg C_{\text{ПАА}}$	$v$ % мол./мин	$\lg v$

Порядок реакции по ПАА находят из зависимости  $\lg v - \lg C_{\text{ПАА}}$  по тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс.

### Задание

1. Провести щелочной гидролиз полиакриламида при различных концентрациях полимера (концентрация щелочи постоянна).
2. Определить химический состав продуктов гидролиза в пробах реакционной смеси.
3. Определить порядок реакции щелочного гидролиза полиакриламида по полимеру.
4. Объяснить влияние концентрации полимера на реакцию гидролиза полимера.



Согласно варианту 5, щелочной гидролиз полиакриламида проводят при постоянных концентрациях полимера и гидроксида натрия во всех опытах, но при различных температурах. Гидролиз проводят по методике, описанной для варианта 1, с отбором проб для потенциометрического титрования при 70, 60, 50 и 40°C. Результаты измерений заносят в табл. 96.

Таблица 96. Форма записи результатов

№ п/п	Время отбора проб, мин	Температура опыта, °C	Количество добавленной щелочи, мл	Степень гидролиза, % (мол.)

На основании полученных данных строят на одном графике кинетические кривые изменения степени гидролиза полиакриламида для

четырёх температур. По тангенсу угла наклона касательной, проведенной к начальному участку кривой, с осью абсцисс определяют начальную скорость гидролиза  $v$ . Полученные данные вносят в табл. 97.

Таблица 97. Форма записи результатов

№ п/п	Температура, К	$v$ % (мол.)/мин	$\lg v$	$E$ , кдж/моль

По данным таблицы строят график в координатах  $\lg v - 1/T$  и по тангенсу угла наклона полученной прямой к оси абсцисс определяют эффективную энергию активации  $E$  процесса щелочного гидролиза полиакриламида  $E = 4,57 \cdot \operatorname{tg} \alpha \cdot 4,19$ .

### Задание

1. Провести щелочной гидролиз полиакриламида в водных растворах при различных температурах.
2. Определить степень гидролиза полимера в пробах реакционной смеси.
3. Определить энергии активации процесса.
4. Объяснить влияние температуры на кинетику щелочного гидролиза полиакриламида.



## 4.2. Деструкция полиакриламида

### Особенности процессов деструкции

При деструкции происходит разрыв связей в основной цепи макромолекулы, в результате чего уменьшается молекулярная масса полимеров. При этом строение основной цепи не изменяется. Деструкция может протекать при получении, хранении, переработке и эксплуатации полимеров под действием различных физических и химических факторов или при одновременном их воздействии. При деструкции физико-химические и эксплуатационные свойства полимеров ухудшаются, однако может улучшаться их переработка и облегчаться их применение.

Например, направленное применение деструкции для частичного снижения молекулярной массы натурального каучука облегчает его переработку. Известно также целенаправленное уменьшение молекулярной массы полимеров путем деструкции с целью упрощения их применения в качестве лаков и эмалей (например, нитролаки). Глубокая деструкция полимеров используется для получения из природных полимеров ценных низкомолекулярных веществ (например, получение глюкозы при гидролитической деструкции целлюлозы или крахмала).

Деструктивные реакции могут использоваться также для регулирования молекулярной массы полимеров (например, при деструкции полиакриламида в водных растворах под действием  $K_2S_2O_8$  интервал изменения молекулярных масс составляет один-два порядка), для получения информации о молекулярно-массовом распределении исходных полимеров, а также при изучении стабилизации полимеров.

В зависимости от природы деструктирующего агента различают физическую и химическую деструкцию. К первой группе относят термическую (под действием тепла), механическую (при механическом воздействии), фотохимическую (под действием света) и радиационную деструкцию (под влиянием радиационного излучения). Химическая деструкция вызывается действием различных химических агентов – воды, кислот, спиртов, аминов и др. При одновременном влиянии тепла и окислителей протекает термоокислительная деструкция, а под действием света и химических агентов – фотоокислительная деструкция. Известна также биологическая деструкция, которая вызывается ферментами и микроорганизмами.

В зависимости от характера образующихся продуктов различают деструкцию по закону случая и деполимеризацию. Деструкция по закону случая осуществляется путем случайного разрыва макромолекул с образованием больших осколков. Деполимеризация является реакцией последовательного отрыва мономерных звеньев от конца цепи. По своему механизму это реакция, обратная реакции роста цепи при полимеризации. К деполимеризации наиболее склонны полимеры с четвертичными углеродными атомами в основной цепи (полиметил-

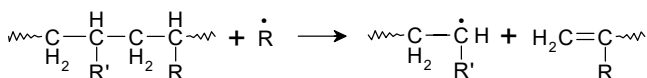
метакрилат, поли- $\alpha$ -метилстирол, полиметакрилонитрил, политетрафторэтилен) и небольшим тепловым эффектом полимеризации (менее 60 кДж/моль).

Возможность протекания процессов деструкции зависит от строения полимеров, природы деструктирующего агента и условий его действия. Карбоцепные полимеры, цепи которых построены из атомов углерода и не имеют кратных связей (например, полистирол, поливинилхлорид), не проявляют способности к химической деструкции. Гетероцепные полимеры, цепи которых содержат гетероатомы (кислород, азот, сера и др.), проявляют большую склонность к химической деструкции (например, полиэферы, полиамиды, целлюлоза). Карбоцепные полимеры, содержащие кратные связи в основной цепи, способны к термоокислительной деструкции.

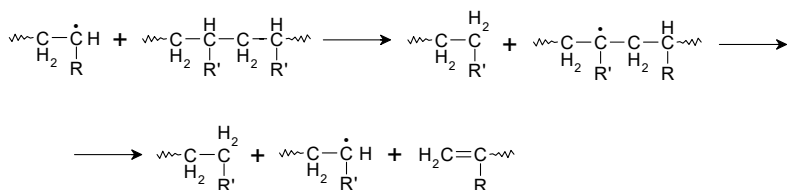
Деструкция является цепным процессом. В зависимости от природы активного центра деструкция происходит по радикальному или ионному механизму. Как и всякий цепной процесс, она состоит из стадии инициирования, развития, передачи и обрыва цепи. Инициирование цепной деструкции может происходить под влиянием тепловой энергии, ионизирующего излучения ( $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -лучи) и при введении в систему свободных радикалов (ионов) или веществ, легко распадающихся на свободные радикалы (ионы). Термическая деструкция полимеров протекает по свободнорадикальному механизму. В этом случае расщепление макромолекулы может происходить по закону случая, при разрыве цепи по слабым местам (например, рядом с дефектами структуры или разветвлениями) или на концах цепи.

Упрощенную схему деструкции полиакриламида в водных растворах в присутствии радикалов  $R^\bullet$ , образовавшихся при термическом распаде инициатора (например,  $K_2S_2O_8$ ), можно представить следующим образом:

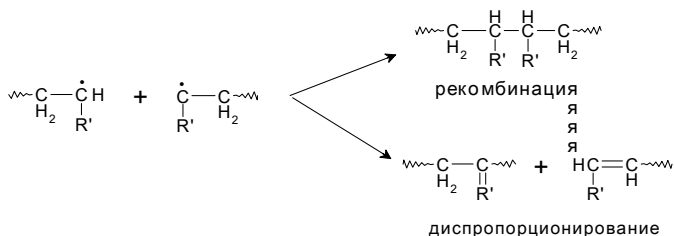
Иницирование:



Развитие цепи:



Обрыв цепи:



где  $\text{R}' = \text{CO-NH}_2$ .

Для предотвращения нежелательных процессов деструкции в полимеры при их получении и переработке вводят стабилизаторы, которые реагируют с макрорадикалами и сводят к минимуму или полностью ингибируют деструктивные процессы.

## Деструкция полиакриламида в растворе

Рецепты и условия проведения деструкции полиакриламида приведены в табл. 98.

Таблица 98. Рецепты и условия для проведения деструкции полиакриламида ( $\bar{M} = 10^5 \dots 10^6$ )

Компоненты и условия	Вариант		
	1	2	3
Полиакриламид, мл	0,1%-ный водный раствор, 50	0,1%-ный водный раствор, 50	0,1%-ный водный раствор, 50
Деструктурирующий агент, г	Персульфат калия ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), 0,04	Персульфат калия ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), 0,04	Персульфат калия ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), 1) 0,001; 4) 0,006; 2) 0,002; 5) 0,01 3) 0,004;

Компоненты и условия	Вариант		
	1	2	3
Температура, °C	50	1) 40; 3) 60; 2) 50; 4) 70	50
Продолжительность гидролиза, ч	3	По 2 ч при каждой температуре	По 2 ч с каждой концентрацией $K_2S_2O_8$

### Методика проведения гидролиза полиакрамида

На рис. 38 представлен прибор для проведения деструкции полиакрамида в растворе.

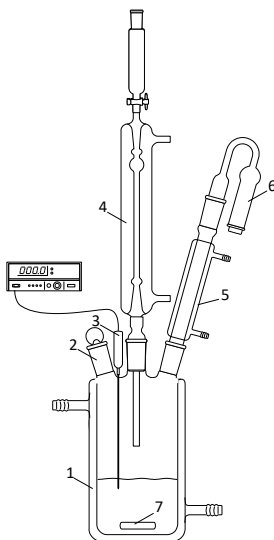


Рисунок 38. Прибор для проведения реакции деструкции полимера:  
1 – реактор; 2 – загрузочный штуцер; 3 – термометр; 4 – вискозиметр;  
5 – холодильник; 6 – хлоркальцевая трубка; 7 – магнитная мешалка.

Согласно варианту 1, в реакционный сосуд емкостью 70 мл наливают 50 мл 0,1%-ного водного раствора полиакрамида и термостатируют при перемешивании при 50°C. После достижения в реакционной среде заданной температуры добавляют 0,04 г персульфата калия, принимая этот момент за начало деструкции. Реакцию проводят при перемешивании и 50°C в течение 3 ч, контролируя процесс деструкции вискозиметрическим методом. Для

этого измеряют время истечения реакционного раствора в вискозиметре через 5 мин после начала деструкции, каждые 15 мин в течение первого часа и через 30 мин в течение второго и третьего часов.

Результаты измерений вносят в табл. 99.

Таблица 99. Форма записи результатов

№ п/п	Время отбора пробы, мин	Концентрация полимера, г/мл	$\eta_{\text{отн}} = \frac{\tau_{\text{р-ра}}}{\tau_{\text{р-ля}}}$	$\eta_{\text{уд}} = \eta_{\text{отн}} - 1$	$\eta_{\text{уд}}/C$ , мл/г

В табл. 99  $t = t_1 + t_2/2$ , где  $t_1$  – время от начала деструкции до начала измерения вязкости;  $t_2$  – время истечения раствора полимера в вискозиметре. Среднее время истечения (из пяти измерений) растворителя – дистиллированной воды – определяют при 50°C.

На основании полученных данных строят кинетическую кривую изменения чисел вязкости раствора полиакриламида при деструкции в координатах  $\eta_{\text{уд}}/C - t$ .

Для оценки изменения молекулярной массы полиакриламида в результате деструкции проводят измерения молекулярной массы до и после деструкции. Для этого из реакционного раствора отбирают шприцем по 5 мл реакционной смеси, помещают ее в чистый капиллярный вискозиметр с диаметром капилляра 0,56 мм и приливают 5 мл 1 М раствора хлорида натрия. Вязкость растворов полимера измеряют при 25°C. Далее в вискозиметр последовательно добавляют 0,76; 1,00; 1,25; 2 и 4 мл 0,5 М раствора хлорида натрия и после каждого разбавления измеряют среднее время истечения раствора полимера (из пяти измерений). По окончании измерений раствор полимера выливают из вискозиметра, промывают его несколько раз растворителем и определяют среднее время истечения растворителя из пяти измерений. Данные измерений вносят в табл. 99 и рассчитывают  $\eta_{\text{уд}}/C$ .

На основании данных строят концентрационную зависимость чисел вязкости. Экстраполяцией полученной прямой к нулевой концентрации определяют предельное число вязкости:

$$\lim (\eta_{\text{уд}}/C)_{C \rightarrow 0} = [\eta].$$

Молекулярную массу полиакриламида вычисляют по уравнению Марка – Хаувинка:

$$[\eta] = 7,19 \cdot 10^3 \cdot M^{0,77}.$$

### Задание

1. Провести деструкцию полиакриламида в присутствии деструктирующего агента – персульфата калия.
2. Определить числа вязкости раствора полиакриламида в процессе его деструкции.
3. Определить и сравнить средневязкостную молекулярную массу полимера до и после деструкции.
4. Написать схему реакции деструкции полиакриламида.



Согласно варианту 2, проводят деструкцию полиакриламида в растворе при различных температурах. Методика проведения реакции деструкции аналогична описанной для варианта 1. Процесс проводят при 40, 50, 60 и 70°C в течение 2 ч при каждой температуре. Ход процесса контролируют вискозиметрическим методом, измеряя по секундомеру время истечения реакционного раствора в вискозиметре через 5 мин после начала деструкции и через каждые 15 мин в течение 2 ч. Результаты заносят в таблицу. Форма записи аналогична табл. 99. Методика отбора проб реакционной среды и их вискозиметрический анализ аналогичны описанным для варианта 1.

На основании полученных результатов на одном графике строят кинетические кривые изменения чисел вязкости раствора полиакриламида  $\eta_{\text{уд}}/C$  от времени при всех четырех различных температурах. По тангенсу угла наклона начальных прямолинейных участков зависимостей  $(\eta_{\text{уд}}/C)$  от времени находят начальные скорости процесса деструкции и строят график зависимости  $\lg v$  от  $(1/T) \cdot 10^3$ . По тангенсу угла наклона полученной прямой находят эффективную энергию активации



деструкции  $E$  (в кдж/моль) частично гидролизованного полиакриламида:

$$E = 19,15 \cdot \operatorname{tg} \alpha.$$

### Задание

1. Провести деструкцию полиакриламида при 40, 50, 60 и 70°C.
2. Определить числа вязкости раствора частично гидролизованного полиакриламида в процессе его деструкции.
3. Определить энергию активации процесса деструкции.
4. Определить средневязкостную молекулярную массу полимера до и после деструкции.



Согласно варианту 3, проводят деструкцию полиакриламида в растворе при различных концентрациях деструктирующего агента. В реакционный сосуд емкостью 70 мл (рис. 38) наливают 50 мл 0,4%-ного водного раствора полиакриламида и термостатируют при перемешивании при 50°C. После достижения в реакционной среде заданной температуры добавляют 0,001 г персульфата калия, принимая этот момент за начало деструкции. Реакцию деструкции проводят при 50°C и перемешивании в течение 2 ч, контролируя процесс вискозиметрическим методом. Для этого до деструкции и после начала деструкции через 5, 30, 60, 90 и 120 мин из реакционной среды шприцем отбирают по 5 мл пробы для анализа. Аналогичные опыты по деструкции проводят при различных концентрациях деструктирующего агента, добавляя в реактор 0,002, 0,004, 0,006, 0,01 г персульфата калия.

Вискозиметрический анализ полимера проводят в капиллярном вискозиметре. Для этого в чистый вискозиметр последовательно помещают 5 мл пробы и 5 мл 1 М раствора хлорида натрия. После термостатирования при 25°C в течение 5 мин измеряют с помощью секундомера среднее время истечения из пяти измерений полученного раствора.

Разбавление раствора проводят в вискозиметре, последовательно добавляя 0,75, 1, 1,25, 2 и 4 мл 0,5 М раствора хлорида натрия. После каждого разбавления определяют среднее время истечения раствора полимера из пяти измерений. По окончании измерений раствор полимера выливают из вискозиметра, промывают его несколько раз дистиллированной водой и растворителем и определяют среднее время истечения раствора полимера из пяти измерений. По окончании измерений раствор полимера выливают из вискозиметра, промывают вискозиметр несколько раз дистиллированной водой и растворителем и определяют среднее время истечения растворителя из пяти измерений. Данные измерений вносят в табл. 100 и рассчитывают  $\eta_{уд}/C$ .

Таблица 100. Форма записи результатов

№ п/п	Объем раствора в вискозиметре, мл	Концентрация раствора $C$ , г/мл	Время истечения раствора $\tau$ , с	$\eta_{отн} = \frac{\tau_{р-ра}}{\tau_{р-ля}}$	$\eta_{уд} = \eta_{отн} \cdot C$	$\eta_{уд}/C$ , мл/г

На основании полученных данных строят график зависимости  $\eta_{уд}/C$ – $C$  и по величине отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат, определяют предельное число вязкости:

$$\lim (\eta_{уд}/C)_{C \rightarrow 0} = [\eta].$$

Молекулярную массу полиакриламида рассчитывают по формуле

$$[\eta] = 7,19 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,77}.$$

Для оценки изменения молекулярных масс полиакриламида в результате деструкции для различных концентраций персульфата калия проводят вискозиметрию каждого образца полимера. Для определения полидисперсности исходного образца полиакриламида рассчитывают число разрывов  $\bar{a}$ , приходящихся на одну макромолекулу, используя выражение  $\bar{a} = (\bar{M}_0 / \bar{M}_1) - 1$ , где  $\bar{M}_0$  и  $\bar{M}_1$  – молекулярные массы полимера до и после деструкции за время  $\tau$ . Аналогичные расчеты проводят для деструкции полиакриламида при различных концентрациях  $K_2S_2O_8$

и строят на одном графике зависимость  $\bar{a} = f(C_{K_2S_2O_8})$  для различного времени деструкции, равного 30, 60 и 90 мин (рис. 39).

По величине отрезка, отсекаемого касательной к кривой  $\bar{a} = f(C_{K_2S_2O_8})$  на оси ординат, определяют значение  $\bar{a}$ . Используя выражение

$$\bar{a} = \frac{\bar{x}}{2-1},$$

где  $\bar{a}$  – среднее значение в опытах при различных продолжительностях деструкции полимера, находят полидисперсность исходного образца полиакриламида по формуле  $\bar{x} = 2\bar{a} + 2$ .

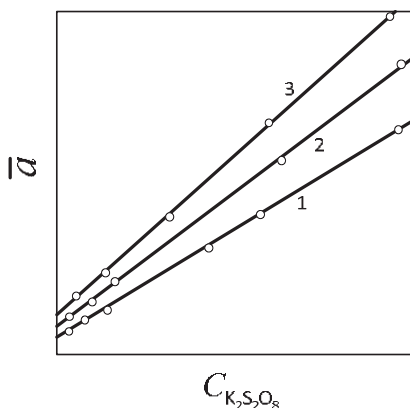


Рисунок 39. Зависимость числа разрывов  $\bar{a}$ , приходящихся на одну макромолекулу от концентрации  $K_2S_2O_8$  для времени деструкции  $t_1(1)$ ,  $t_2(2)$ ,  $t_3(3)$ ,  $t_1 < t_2 < t_3$

### Задание

1. Провести деструкцию полиакриламида при различных концентрациях персульфата калия.
2. Определить средневязкостные молекулярные массы полимера в процессе его деструкции.



3. Определить зависимость числа разрывов, приходящихся на одну макромолекулу, от концентрации деструктирующего агента при заданном времени деструкции.
4. Оценить полидисперсность исходного образца поли-акриламида.
5. Сравнить молекулярные массы полиакриламида до и после деструкции при различных концентрациях персульфата калия.

## Заключение

---

Пособие содержит множество вариантов для получения полимеров и сополимеров полимеризационными методами. Предлагаемые в пособии методики охватывают разные технические способы для проведения процессов полимеризации, а также различные пути активации этих процессов.

Предлагаемый данным учебным пособием перечень лабораторных работ дает возможность решать различные как учебные, так и научные задачи. Выбор работ, а также вариантов и рецептов для их практической реализации зависит главным образом от поставленной задачи и пути достижения цели. Так, при необходимости приобретения первого опыта обращения с полимерами можно выбрать сравнительно простые методики для проведения процессов полимеризации разными способами. Работы легко индивидуализировать даже при групповом процессе обучения путем варьирования разных факторов: способ инициирования, строение мономера, характер среды, рецепт и режим проведения процесса.

Выполнение лабораторного цикла предлагаемых работ даст возможность бакалаврам и магистрантам закрепить теоретические знания, полученные в лекционных курсах по профильным дисциплинам «Общая химическая технология полимеров» и «Технология пластических масс». Кроме того, выполнение лабораторного цикла позволит студентам приобрести необходимый практический опыт ведения полимеризационных процессов.

Предлагаемый материал будет также востребован при выполнении магистрами научно-исследовательских работ, поскольку содержит огромное количество справочного материала, собранного в одном пособии.

## Литература

1. Технология пластических масс / под ред. В. В. Коршака. — 3-е изд., перераб. и доп. — М. : Химия, 1985. — 560 с.
2. Соколов, Л. Б. Поликонденсационный метод синтеза полимеров. — М. : Химия, 1966. — 332 с.
3. Колесников, Г. С. Полимеризация и поликонденсация. — М. : МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1970. — 180 с.
4. Кноп, А. Фенольные смолы и материалы на их основе / А. Кноп, В. Шейб. — М. : Химия, 1983. — 380 с.
5. Бахман А. Фенопласты / А. Бахман, К. Мюллер. — М. : Химия, 1978. — 288 с.
6. Николаев, А. Ф. Синтетические полимеры и пластмассы на их основе. — М. ; Л. : Химия, 1966. — 768 с.
7. Николаев А. Ф. Технология пластических масс. — М. : Химия, 1977. — 368 с.
8. Технология пластических масс / под ред. В. В. Коршака. — М. : Химия, 1972. — 616 с.
9. Менсон, Дж. Полимерные смеси и композиты / Дж. Менсон, Л. Сперлинг ; пер. с англ. А. П. Коробко и А. В. Вакулы. — М. : Химия, 1979. — 439 с.
10. Кулезнев, В. Н. Смеси полимеров. — М. : Химия, 1980. — 304 с.
11. Сорокин, М. Ф. Химия и технология пленкообразующих веществ / М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шоде, З. А. Кочнова. — М. : Химия, 1981. — 448 с.
12. Петров, Г. С. Термореактивные смолы и пластические массы на их основе / Г. С. Петров, А. Н. Левин. — М. : Госхимиздат, 1959. — 310 с.
13. Кардашов, Д. А. Синтетические клеи. — М. : Химия, 1968. — 592 с.
14. Берлин, А. А. Пенополимеры на основе реакционноспособных олигомеров / А. А. Берлин, Ф. А. Шутов. — М. : Химия, 1978. — 392 с.
15. Справочник по клеям / под ред. Г. В. Мовсисяна. — Л. : Химия, 1980. — 304 с.

16. *Фрейдин, А. С.* Полимерные водные клеи. — М. : Химия, 1985. — 144 с.
17. Клеи и герметики / под ред. Д. А. Кардашова. — М. : Химия, 1978. — 200 с.
18. *Лившиц, М. А.* Лакокрасочные материалы : справ. пособие / М. А. Лившиц, Б. И. Пшиялковский. — М. : Химия, 1982. — 360 с.
19. *Кардашов, Д. А.* Полимерные клеи / Д. А. Кардашов, А. П. Петрова. — М. : Химия, 1983. — 256 с.
20. *Дринберг, С. А.* Растворители для лакокрасочных материалов : справ. пособие / С. А. Дринберг, Э. Ф. Цаеко. — Л. : Химия, 1980. — 160 с.
21. *Брацихин, Е. А.* Технология пластических масс / Е. А. Брацихин, Э. С. Шульгина. — Л. : Химия, 1982. — 328 с.
22. *Григорьев, А. П.* Лабораторный практикум по технологии пластических масс. Ч. I / А. П. Григорьев, О. Я. Федотова. — М. : Высш. шк., 1977. — 248 с.
23. *Григорьев, А. П.* Лабораторный практикум по технологии пластических масс. Ч. II / А. П. Григорьев, О. Я. Федотова. — М. : Высш. шк., 1977. — 264 с.
24. *Торопцева, А. М.* Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / А. М. Торопцева, К. В. Белгородская, В. М. Бондаренко ; под ред. А. Ф. Николаева. — Л. : Химия, 1971. — 416 с.
25. *Лосев, И. П.* Практикум по химии высокомолекулярных соединений / И. П. Лосев, О. Я. Федотова. — М. : Госхимиздат, 1962. — 228 с.
26. *Ровкина, Н. М.* Лабораторный практикум по химии и технологии полимеров. Ч. 4. Основные методы получения полимеров : учеб. пособие / Н. М. Ровкина, А. А. Ляпков. — Томск : Изд-во ТПУ, 2011. — 298 с.
27. *Ровкина, Н. М.* Лабораторный практикум по химии и технологии полимеров. Ч. 5 : Получение полимеров методом полимеризации : учеб. пособие / Н. М. Ровкина, А. А. Ляпков. — Томск : Изд-во ТПУ, 2012. — 125 с.

28. *Ровкина, Н. М.* Технологические расчеты в процессах синтеза полимеров. Сборник примеров и задач : учеб. пособие / Н. М. Ровкина, А. А. Ляпков. — Томск : Изд-во ТПУ, 2009. — 167 с.
29. *Сутягин, В. М.* Общая химическая технология полимеров : учеб. пособие / В. М. Сутягин, А. А. Ляпков. — 3-е изд., испр. — СПб. : Лань, 2018. — 208 с.
30. *Сутягин, В. М.* Основы проектирования и оборудование производств полимеров : учеб. пособие / В. М. Сутягин, А. А. Ляпков, В. Г. Бондалетов. — 3-е изд., испр. — СПб. : Лань, 2018. — 464 с.



*Нэля Михайловна РОВКИНА,  
Алексей Алексеевич ЛЯПКОВ*

**ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРОВ  
ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ  
МЕТОДАМИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ  
И ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ  
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ**

*Учебное пособие*

Редакция  
естественнонаучной литературы  
Ответственный редактор *С. В. Макаров*  
Корректор *Т. А. Кошелева*  
Выпускающий *Т. А. Быченкова*

ЛР № 065466 от 21.10.97  
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028  
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

**Издательство «ЛАНЬ»**  
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com;  
196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, 1, лит. А.  
Тел.: (812) 412-92-72, 336-25-09.

Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

**ГДЕ КУПИТЬ**

**ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИЙ:**

*Для того, чтобы заказать необходимые Вам книги, достаточно обратиться  
в любую из торговых компаний Издательского Дома «ЛАНЬ»:*

**по России и зарубежью**  
«ЛАНЬ-ТРЕЙД». 196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, 1, лит. А.  
тел.: (812) 412-85-78, 412-14-45, 412-85-82; тел./факс: (812) 412-54-93  
e-mail: trade@lanbook.ru; ICQ: 446-869-967

**www.lanbook.com**  
пункт меню «Где купить»  
раздел «Прайс-листы, каталоги»

**в Москве и в Московской области**  
«ЛАНЬ-ПРЕСС». 109263, Москва, ул. Летняя, д. 6  
тел.: (499) 722-72-30, (495) 647-40-77; e-mail: lanpress@lanbook.ru

**в Краснодаре и в Краснодарском крае**  
«ЛАНЬ-ЮГ». 350901, Краснодар, ул. Жлобы, д. 1/1  
тел.: (861) 274-10-35; e-mail: lankrd98@mail.ru

**ДЛЯ РОЗНИЧНЫХ ПОКУПАТЕЛЕЙ:**

*интернет-магазин*  
**Издательство «Лань»: <http://www.lanbook.com>**

*магазин электронных книг*  
**Global F5: <http://globalf5.com/>**

Подписано в печать 02.07.19.  
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 60×90 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Печать офсетная. Усл. п. л. 27,00. Тираж 100 экз.

**Заказ № 468-19.**

Отпечатано в полном соответствии  
с качеством предоставленного оригинал-макета  
в АО «Т8 Издательские технологии».

109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.