

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ВОЛЖСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (ФИЛИАЛ)
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

В.Ф. Каблов, О.М. Новопольцева, Н.А. Соколова, В.Г. Кочетков

ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

Электронное учебно-методическое пособие



Волгоград

2017

УДК 678.6(07)

ББК 35.71я73

X 465

Рецензент

Главный технолог ОАО «Волтайрпром»

Туркашева О.А.,

К.т.н., технолог ООО «Комед»

Провоторова Д.А.

Издается по решению редакционно-издательского совета
Волгоградского государственного технического университета

Каблов, В.Ф.

Химия полимеров [Электронный ресурс]: учебно-методическое пособие / Сост. В.Ф. Каблов, О.М. Новопольцева, Н.А. Соколова, В.Г. Кочетков ; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Электрон. текстовые дан. (1файл: 898 КБ). – Волгоград, 2017. - Режим доступа: <http://lib.volpi.ru>. – Загл. с титул. экрана.

ISBN 978-5-9948-2770-3

Изложены теоретические основы и материалы к лабораторным работам по дисциплине «Химия полимеров». Предназначены для студентов, обучающихся по направлению бакалавриата 18.03.01 (240100.62) «Химическая технология».

ISBN 978-5-9948-2770-3

© Волгоградский государственный технический университет, 2017

© Волжский политехнический институт, 2017

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	6
1. Лабораторная работа № 1 «Радикальная полимеризация виниловых мономеров»	7
1.1 Основные положения теории радикальной полимеризации при низких степенях превращения	7
·	
1.1.1 Элементарные стадии процесса радикальной полимеризации	8
1.1.2 Уравнение общей скорости процесса радикальной полимеризации	10
·	
1.1.3 Применение метода ингибирования для изучения кинетических закономерностей радикальной полимеризации	11
·	
1.1.4 Влияние температуры на процесс радикальной полимеризации . .	13
1.2 Экспериментальная часть	15
·	
1.2.1 Оборудование и реактивы	16
·	
1.2.2 Порядок выполнения работы	17
1.3 Контрольные вопросы	19
2. Лабораторная работа № 2 «Полимеризация в дисперсных системах»	22
2.1 Основные положения теории эмульсионной полимеризации	22
2.1.1 Компоненты эмульсионной полимеризации и их состояние в системе	22
·	
2.1.2 Место протекания процесса полимеризации	24
·	

2.1.3 Скорость полимеризации	26
.	
2.1.4 Степень полимеризации	29
2.1.5 Число полимерных частиц	30
2.1.6 Рост и обрыв цепи	31
2.1.7 Инициаторы для эмульсионной полимеризации	31
.	
2.1.8 Эмульгаторы	32
.	
2.1.9 Энергетика процесса	32
2.1.10 Преимущества и недостатки эмульсионной полимеризации	33
2.2 Особенности суспензионной полимеризации.	34
.	
2.3 Экспериментальная часть	36
.	
2.3.1 Оборудование и реактивы	36
.	
2.3.2 Порядок выполнения работы	36
2.4 Контрольные вопросы	37
3. Лабораторная работа № 3 «Получение фенолформальдегидных смол резольного и новолачного типа»	39
.	
3.1 Основные сведения	39
.	
3.2.1 Поликонденсация в присутствии щелочи	54
3.2.1.1 Оборудование и реактивы	54
3.2.1.2 Порядок выполнения работы	55
.	
3.2.2 Поликонденсация в присутствии аммиака	567

3.2.2.1 Реактивы и оборудование	57
.	
3.2.2.2 Порядок выполнения работы	58
.	
3.3 Контрольные вопросы	59
4. Лабораторная работа № 4 «Химические превращения полимеров» . .	60
4.1 Общие сведения о химических реакциях полимеров	61
4.1.1 Полимераналогичные и внутримолекулярные превращения	61
4.1.2 Макромолекулярные реакции	64
.	
4.2 Экспериментальная часть	65
.	
4.2.1 Ацетилирование целлюлозы	65
.	
4.2.1.1 Общие представления об ацетилировании целлюлозы	65
.	
4.2.1.2 Оборудование и реактивы	66
4.2.1.3 Порядок выполнения работы	66
.	
4.2.1.4 Определение ацетатных групп	67
.	
4.3 Контрольные вопросы	68
5. Лабораторная работа №5 «Получение поливинилформаль»	71
5.1. Общие сведения о поливинилацетатах и других производных поливинилового спирта	71
5.1.1. Поливиниловый спирт	71
5.1.2. Поливинилацетаты	73
5.1.3. Поливинилформаль	76
5.2. Экспериментальная часть	79

5.2.1. Оборудование и реактивы	80
5.2.2 Порядок выполнения работы	80
5.3. Контрольные вопросы	83

Введение

Химия высокомолекулярных соединений разрабатывает методы синтеза новых, все более сложных полимерных соединений, изучает механизмы и скорости образования макромолекул. Без знания основ химии высокомолекулярных соединений невозможно регулировать и управлять технологическими процессами во всех отраслях промышленности, производящей и потребляющей полимеры.

Синтез полимеров является одной из стадий дальнейших технологических процессов, которые проходит полимер для превращения в нужное изделие. Понимание закономерностей этих процессов и умение ими управлять, направленно изменяя характеристики получаемых высокомолекулярных полимерных материалов, позволяет перейти к определенным изделиям, создание которых является конечной целью производства.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

Цель работы: *изучение кинетических закономерностей радикальной полимеризации виниловых мономеров.*

1.1 ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРИ НИЗКИХ СТЕПЕНЯХ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Радикальная полимеризация – цепной процесс образования высокомолекулярного соединения (ВМС), при котором растущие цепи представляют собой свободные макрорадикалы, а начальные активные центры радикального типа образуются в результате реакций гомолитического разрыва химических связей. Причиной протекания последнего могут быть следующие виды энергетического воздействия (способы инициирования):

- термическое (нагревание);
- термохимическое (нагревание в присутствии радикального инициатора или иницирующей системы);
- фотохимическое (использование в присутствии химических инициаторов источников излучения с различной длиной волны – от видимого до ультрафиолетового);
- радиационное (использование жесткого излучения – от рентгеновских лучей до гамма-излучения);
- механодеструктивное (воздействие высоких механических нагрузок);
- электрохимическое (воздействие электрического тока или напряжения).

1.1.1 Элементарные стадии процесса радикальной полимеризации

Для процесса радикальной полимеризации различают следующие последовательные элементарные стадии (акты):

I. **Инициирование**, состоящее из двух последовательных реакций:

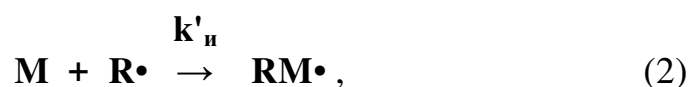
1) гомолитического разрыва ковалентных химических связей в молекуле инициатора (I) или мономера (M) (в зависимости от способа инициирования) с образованием свободных первичных радикалов:



где $k_{\text{расп}}$ – константа скорости гомолитического распада (инициатора);

$R\bullet$ – первичный радикал;

2) непосредственно инициирования мономера (зарождения цепи):



где k'_n - константа скорости собственно инициирования;

$RM\bullet$ - начало растущей цепи (макрорадикала).

Лимитирующей реакцией рассматриваемой стадии является (1), так как ее скорость значительно меньше скорости реакции (2). Тогда для случая термохимического инициирования будет справедливо следующее соотношение:

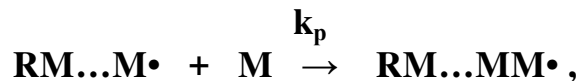
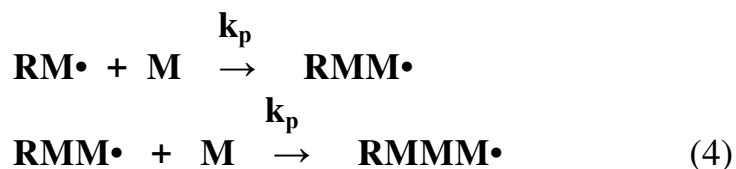
$$k_n = 2f k_{\text{расп.}}, \quad (3)$$

где f – эффективность инициирования, то есть доля первичных радикалов, участвующих в реакции (2), от общего их количества, образующегося в реакции (1) ($f \leq 1$);

2 – означает, что в реакции (1) образуются два первичных радикала;

k_n – брутто-константа скорости стадии инициирования.

II. **Рост цепи** в виде последовательных реакций:



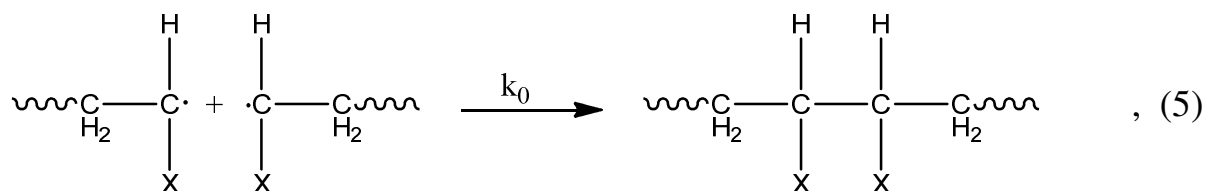
где k_p - константа скорости стадии роста цепи;

$\text{RM}\dots\text{M}\cdot$ - макрорадикал.

III. **Обрыв цепи**, происходящий по бимолекулярному и мономолекулярному механизмам.

Бимолекулярный обрыв осуществляется при взаимодействии двух макрорадикалов двумя способами:

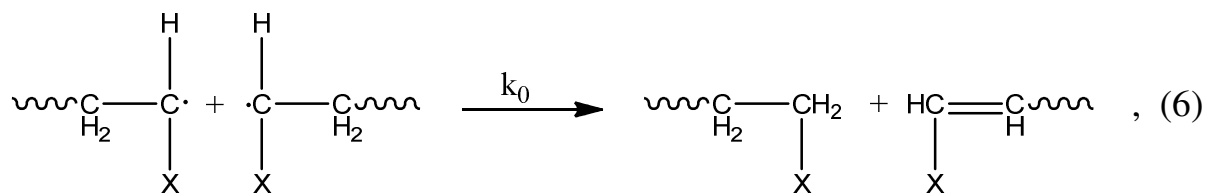
1-й способ – рекомбинация макрорадикалов:



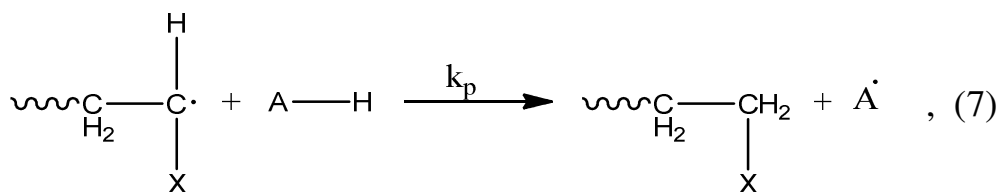
где k_0 - константа скорости бимолекулярного обрыва;

X - функциональная группа (заместитель).

2-й способ – диспропорционирование макрорадикалов:



Мономолекулярный обрыв осуществляется при взаимодействии одного макрорадикала с агентом передачи (переноса) цепи:



где k_p – константа скорости мономолекулярного обрыва (константа передачи цепи);

A–H – агент передачи цепи (мономер, полимер, инициатор, растворитель, специально вводимые передатчики, ингибиторы, замедлители или случайное загрязнение).

С учетом схем (1), (2), (4), (5) и (6) кинетические уравнения для элементарных стадий I – III могут быть записаны следующим образом:

$$\text{для стадии инициирования} \quad - \quad V_{\text{и}} = k_{\text{и}} \cdot [\text{I}]; \quad (8)$$

$$\text{для стадии роста} \quad - \quad V_{\text{р}} = k_{\text{р}} \cdot [\text{M}] \cdot [\text{RM}\cdot]; \quad (9)$$

$$\text{для стадии обрыва (бимолекулярного)} \quad - \quad V_{\text{о}} = k_{\text{о}} \cdot [\text{RM}\cdot]^2, \quad (10)$$

($[\text{RM}\cdot]$ – концентрация макрорадикалов).

1.1.2 Уравнение общей скорости процесса радикальной полимеризации

Уравнение общей скорости процесса радикальной полимеризации при низких (не более 15 %) степенях превращения имеет следующий вид:

$$V = (k_{\text{р}} \cdot k_{\text{и}}^{0,5} / k_{\text{о}}^{0,5}) \cdot [\text{M}] \cdot [\text{I}]^{0,5}, \quad (11)$$

где $k_{\text{р}}$, $k_{\text{и}}$, $k_{\text{о}}$ - константы скоростей соответствующих элементарных стадий;

$[\text{M}]$ и $[\text{I}]$ - концентрации мономера и инициатора, соответственно (г-моль/л).

Вывод данного уравнения основан на использовании кинетических уравнений элементарных стадий (8), (9), (10) при соблюдении следующий допущений:

- 1) $k_{\text{р}}$ и $k_{\text{о}}$ не зависят от длины макрорадикала;
- 2) мономер расходуется лишь на стадии роста макроцепей, то есть общая скорость процесса полимеризации определяется только скоростью их роста;

3) в системе устанавливается стационарный режим, то есть постоянство концентрации активных центров $[RM\bullet]$, и скорость инициирования становится равной скорости обрыва;

4) в системе происходит только бимолекулярный обрыв (следствием этого является степенной показатель – **0,5** при концентрации инициатора в уравнении (11)).

В более общем случае порядок по инициатору (m) может принимать значения в интервале 0,5-1 (для чисто мономолекулярного обрыва = 1), а порядок по мономеру (n) – в интервале 1-1,5. Тогда после обозначения k_p $k_{и}^{0,5} / k_o^{0,5} = K$, а порядков по мономеру и инициатору – n и m , соответственно, уравнение (11) принимает вид:

$$V = K [M]^n \cdot [I]^m, \quad (12)$$

где K – брутто-константа скорости радикальной полимеризации.

Логарифмирование уравнения (12) позволяет получить следующее выражение:

$$\lg V = \lg K + n \lg[M] + m \lg[I]. \quad (13)$$

Данное выражение (с учетом $\lg K = \text{const}$ при $T = \text{const}$) позволяет на основе экспериментальных данных графически определять в координатах $\lg V = f(\lg[M])$ (при $[I] = \text{const}$) и $\lg V = f(\lg[I])$ (при $[M] = \text{const}$) порядки по мономеру n и инициатору m , соответственно. При определении порядка по мономеру полимеризация проводится в растворе для варьирования величины $[M]$.

1.1.3 Применение метода ингибирования для изучения кинетических закономерностей радикальной полимеризации

Ингибитор радикально-цепного процесса это химическое соединение, на которое может осуществляться передача растущей цепи с образованием новых неактивных радикальных центров. Рост цепи при

этом либо временно прекращается (ингибирование), либо замедляется (замедление).

Суть метода ингибирования заключается в проведении радикальной полимеризации в присутствии и в отсутствие добавки ингибитора, способного в течение определенного времени (индукционный период) полностью сдерживать протекание основного процесса. Непременным при этом является условие равенства скоростей радикальной полимеризации на стационарном участке неингибированного процесса и процесса с участием ингибитора, после окончания времени его действия (индукционного периода):

$$K = K_{\text{инг}}, \quad (14)$$

где K - константа скорости полимеризации в отсутствие ингибитора;

$K_{\text{инг}}$ - константа скорости ингибированной полимеризации.

При этих условиях скорость инициирования процесса радикальной полимеризации определяется из соотношения

$$V_{\text{и}} = \mu \cdot [\text{inh}] / \tau_{\text{инд}}, \quad (15)$$

где $[\text{inh}]$ - концентрация ингибитора (г-моль/л);

$\tau_{\text{инд}}$ - индукционный период (с);

μ - стехиометрический коэффициент, показывающий, сколько полимеризующихся цепей обрывает одна молекула ингибитора.

$\tau_{\text{инд}}$ обычно определяют как

$$\tau_2 - \tau_1, \quad (16)$$

где τ_2 - непосредственный индукционный период в присутствии ингибитора; τ_1 - индукционный период в отсутствие ингибитора.

Используя уравнение (15) и экспериментально полученную зависимость степени превращения мономера ($X, \%$) от времени (τ), можно определить некоторые кинетические параметры процесса радикальной полимеризации. Для линейного стационарного участка зависимости $X = f(\tau)$ скорость полимеризации определяется как

$$V = X / \tau \text{ (\% / с)} \text{ или } [M]_0 \cdot X / (100 \cdot \tau) \text{ (г-моль/л}\cdot\text{с)}, \quad (17)$$

где X - степень превращения мономера в (% масс.) за время τ (с);

$[M]_0$ - начальная концентрация мономера (г-моль/л).

Учитывая уравнение (12) при $n = 1$, $m = 0,5$ и выражение (17), можно определить брутто-константу скорости радикальной полимеризации

$$K = X / (100 \cdot \tau \cdot [I]^{0,5}) \text{ (г-моль}^{-0,5} \cdot \text{л}^{0,5} \cdot \text{с}^{-1}), \quad (18)$$

где $[I]$ - в г-моль/л.

Константа инициирования k_i рассчитывается, исходя из выражения (15) и соотношения (8).

Полученные значения K и k_i позволяют определить соотношение $k_p / k_o^{0,5}$, используя (11, 12) и принимая $n = 1$.

Эффективность ингибирующего действия рассчитывается как

$$F' = \tau_{инд} / [inh] \quad (19)$$

Если условие (14) не выполняется, то обычно происходит не полноценное ингибирование, а лишь замедление процесса радикальной полимеризации. Ингибитор в данном случае можно квалифицировать как замедлитель, для которого определяется коэффициент торможения (замедления) полимеризации

$$y = K_{инг} / K. \quad (20)$$

Тогда общий фактор ингибирования рассчитывается как

$$F = F' \cdot y. \quad (21)$$

В этом случае определение k_i и $k_p / k_o^{0,5}$ нельзя считать достаточно корректным.

1.1.4 Влияние температуры на процесс радикальной полимеризации

Температура оказывает на процесс радикальной полимеризации двойное влияние – ее рост, с одной стороны, вызывает увеличение общей

скорости процесса, с другой же стороны, приводит к снижению молекулярной массы полимера.

Зависимость брутто-константы скорости радикальной полимеризации от температуры описывается известным уравнением Аррениуса (в дифференциальном виде):

$$d \ln K / dT = E / RT^2, \quad (22)$$

где E - энергия активации брутто-процесса полимеризации.

После неопределенного интегрирования уравнения (22) и обозначения константы интегрирования – A получаем следующее выражение:

$$\ln K = -E / RT + A, \quad (23)$$

где A - предэкспоненциальный коэффициент.

На основании этого уравнения (23) экспериментальные данные, представленные в координатах $\ln K = f(1/T)$ (не менее 3-х точек), позволяют оценить величины E и A .

В свою очередь энергию активации брутто-процесса можно представить как результирующую по элементарным стадиям:

$$E = E_{ii} / 2 + (E_p - E_o / 2). \quad (24)$$

Величины E_{ii} , E_p и E_o определяются по аналогии с вышеописанным.

Из этих трех параметров E_p и E_o близки по величине, а E_{ii} больше их на порядок. Общая скорость радикальной полимеризации, а также скорости процессов ее элементарных стадий будут тем выше, чем меньше величина соответствующей энергии активации.

Все вышеизложенные кинетические закономерности радикальной полимеризации относятся к ее начальной стадии (до 10 - 15 % степени превращения мономера) и не выполняются совсем или частично при глубоких степенях превращения вследствие того, что в этот период протекания процесса, помимо чисто кинетических факторов, все большую роль начинают играть факторы диффузионные. Это связано с резким

увеличением вязкости полимеризующейся системы и проявляется в виде таких, например, аномалий, как гель-эффект.

Гель-эффект или эффект автоускорения – это резкое возрастание скорости радикальной полимеризации с увеличением вязкости полимеризующейся системы. Он обусловлен тем, что рост вязкости системы вызывает снижение как скорости роста, так и скорости обрыва. Однако, уменьшение скорости обрыва на один-два порядка более значительно, что и приводит в итоге к увеличению скорости брутто-процесса.

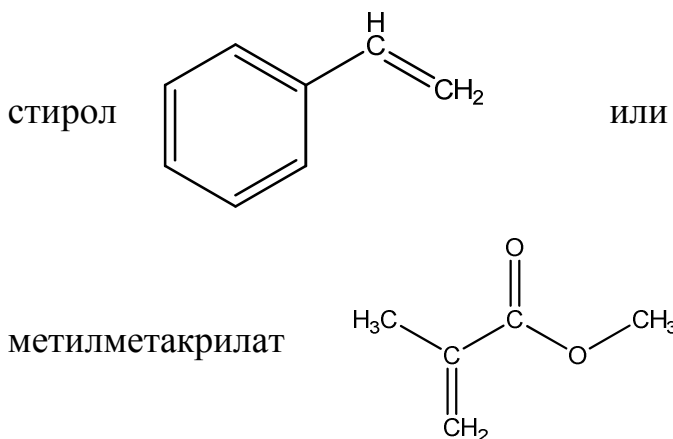
1.2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1.2.1 Оборудование и реактивы

Оборудование: аналитические весы (точность до 0,0001 г.); ультратермостат (точность установки температуры $\pm 0,1$ °C); катетометр (КМ-6 или аналогичный); секундомер; камера с инертным газом; шприц с иглой; колба (объем 30-50 мл); бюксы (объем 10 мл); мерные пипетки; дилатометры – шлифованные пробирки (объем 10 мл) с градуированными трубками; дилатометры (ампулы) шариковые.

Реактивы и материалы:

Мономеры (перегнанные):



Инициаторы (перекристаллизованные): перекись бензоила (ПБ) или динитрил азодиизомасляной кислоты (ДАК);

Растворитель для полимеризации: дистиллированная вода;

Ингибитор: гидрохинон;

Машинное масло;

Растворитель для промывки шприца, пипеток.

1.2.2 Порядок выполнения работы

Полимеризация винилового мономера (стирола) в массе.

С целью приготовления исходных мономерных смесей, в бюксы 1 и 2 загружают их компоненты в количествах, указанных в таблице 3 (по загрузке 1 или 2).

Количество мономеров (в мл) отмеряют пипеткой, ПБ (ДАК) и гидрохинон взвешивают на аналитических весах. После растворения инициатора (или инициатора и ингибитора) в мономере реакционные смеси в бюксах перемешивают и шприцем вносят в предварительно взвешенные на аналитических весах шариковые дилатометры (по 2 на каждый бюкс) в таком количестве, чтобы высота столба жидкости в трубке дилатометра составляла 25-30 мм. Заполненные дилатометры взвешивают на аналитических весах и по разности массы заполненных и пустых дилатометров определяют количество исходной мономерной смеси. Далее дилатометры герметизируют и помещают в баню термостата, в которой поддерживается температура + 60 °С (для метилметакрилата) или + 70 °С (для стирола). Момент погружения дилатометров в баню фиксируют секундомером и принимают за точку отсчета.

Контроль протекания полимеризации осуществляют по изменению уровня реакционной смеси в дилатометре с помощью катетометра.

Радикальная полимеризация сопровождается уменьшением объема реакционной смеси, а значит и уровня ее в трубке дилатометра.

Таблица 1

Исходные Компоненты	Загрузка 1 (+ 70 °С)		Загрузка 2 (+ 60 °С)	
	Бюкс 1	Бюкс 2	Бюкс 1	Бюкс 2
Стирол, мл	2	2	-	-
Метилметакрилат, мл	-	-	2	2
Перекись бензоила (ПБ)*, г-моль/л (г)	<u>0,2</u> (0,0968)	<u>0,2</u> (0,0968)	<u>0,1</u> (0,0484)	<u>0,1</u> (0,0484)
Динитрил азодиизомасля- ной кислоты (ДАК), г-моль/л (г)	<u>0,2</u> (0,0656)	<u>0,2</u> (0,0656)	<u>0,1</u> (0,0328)	<u>0,1</u> (0,0328)
Гидрохинон 0,003 г-моль/л, г (ММ = 110 г/моль)	-	0,0007	-	0,0007
*Примечание – в опытах используется ПБ с ММ=242 г/моль или ДАК с ММ=164 г/моль				

При этом необходимо помнить, что в поле зрения катетометра наблюдаемый объект предстает в перевернутом виде. Измерение уровня в начале полимеризации осуществляют через 1-2 минуты (в течение 20-30 мин), затем через 3-5 минут. Общая продолжительность наблюдений должна составлять 30-60 минут (задается преподавателем). По окончании измерений дилатометр вынимают из бани и с помощью катетометра определяют внутренний диаметр его трубки.

Степень превращения мономера в полимер (в %) определяют по формуле:

$$X = (\rho_m \cdot \Delta h \cdot \pi \cdot D^2 \cdot 100) / (4 \cdot K' \cdot g) , \quad (25)$$

где ρ_m - плотность мономера при температуре полимеризации (стирол + 70 °С - 0,8624; метилметакрилат + 60 °С - 0,8990 г/см³);

Δh – изменение уровня реакционной смеси в трубке дилатометра, см;

D – внутренний диаметр трубки дилатометра, см ;

g – количество исходной мономерной смеси в дилатометре, г;

K' – коэффициент контракции, определяемый по формуле (23), (для стирола (+ 70 °С) – $K' = 0,1810$; для метилметакрилата (+ 60 °С) – $K' = 0,2468$).

Данные экспериментов и рассчитанные значения X (%) заносят в таблицу 2.

Таблица 2

№ дилатометра	Количество исходной мономерной смеси в дилатометре (g), г	Изменение времени процесса (τ'), мин.	Время протекания процесса полимеризации ($\tau = \tau' - \tau_0$), мин.	Показания по шкале катетометра (h), мм	Изменение уровня в дилатометре $\Delta h = h_0 - h$, мм	Внутренний диаметр трубки дилатометра D, мм	Степень превращения X, %

Примечание: τ_0 – момент времени, с которого начинается снижение уровня реакционной смеси в дилатометре; h_0 - уровень, соответствующий этому моменту времени.

По данным таблицы 2 строят графики $X = f(\tau)$ для неингибированного и ингибированного процессов полимеризации. Используя эти графические зависимости и выражения (16) и (18), определяют величины индукционного периода ($\tau_{инд}$) и константу скорости брутто-процесса полимеризации K . Далее в соответствии с уравнениями (15), (8), (11), (19), (20) и (21), рассчитывают кинетические параметры процесса радикальной полимеризации. Полученные данные сводят в таблицу 3.

Таблица 3

№ дилатометра	$K, (г-м/л)^{-0,5} \cdot с^{-1}$	$V_i^*, г-м /л \cdot с$	$k_{и}, с^{-1}$	$k_p/k_0^{0,5}, (г-м/л \cdot с)^{-0,5}$	Коэффициент торможения, у	$F', л \cdot с / г-м$	$F, л \cdot с / г-м$
1		-	-		-	-	-

1'		-	-		-	-	-
Среднее		-	-		-	-	-
2				-			
2'				-			
Среднее				-			
Примечание. * - в выражении (15) используют значение μ для гидрохинона, равное 2.							

При расчете $k_p / k_o^{0.5}$ используют значение K неингибированной полимеризации (таблица 5, колонка 2 – дилатометры 1 и 1').

1.3 КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Элементарные стадии процесса радикальной полимеризации.
2. Способы инициирования радикальной полимеризации.
3. Уравнение общей скорости реакции радикальной полимеризации для стационарного состояния (вывод уравнения с учетом допущений).
4. Определение порядков по мономеру и инициатору в уравнении общей скорости радикальной полимеризации.
5. Ингибирование радикальной полимеризации. Ингибиторы, замедлители и регуляторы.
6. Применение метода ингибирования для изучения кинетических закономерностей радикальной полимеризации.
7. Влияние температуры на радикальную полимеризацию. Уравнение Аррениуса. Определение величины энергии активации.
8. Общий вид и отдельные участки зависимости степени превращения мономера от времени (интегральная кривая). Явление автоускорения (гель-эффект).

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. - М.: Наука, 1966.- 300 с.
2. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. - М.: Мир, 1974.- 616 с.
3. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. - М.: Высшая школа, 1981.- 656 с.
4. Стрепихеев А.А., Деревицкая В.А. Основы химии высокомолекулярных соединений. - М.: Химия, 1976.- 580 с.
5. Лосев И.П., Тростянская Е.Б. Химия синтетических полимеров. - М.: Химия, 1971.- 615 с.
6. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения.- М.: Высшая школа, 1992.- 512 с.
7. Тугов И.И., Кострыкина Г.И. Химия и физика полимеров. - М.: Химия, 1989.- 432 с.
8. Энциклопедия полимеров.: В 3 т. - М.: Советская энциклопедия, 1972-1977.
9. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. 2-е изд. – М.: Изд.центр “Академия”, 2005.-499 с.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

Цель работы: *ознакомиться с основными закономерностями полимеризации виниловых мономеров в эмульсии и суспензии.*

2.1 ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Впервые эмульсионная полимеризация начала применяться в период второй мировой войны в производстве синтетического бутадиен-стирольного каучука, потребности в котором стали очень велики. В настоящее время эмульсионная полимеризация является основным методом получения сополимеров на основе сопряженных диенов: бутадиена, изопрена и др. Широко применяется эмульсионная полимеризация винилацетата, винилхлорида, акрилатов, метакрилатов и их смесей.

2.1.1 Компоненты эмульсионной полимеризации и их состояние в системе

Основными компонентами классической эмульсионной полимеризации являются мономер (или мономеры) нерастворимый в дисперсионной среде, дисперсионная среда, эмульгатор и растворимый в дисперсионной среде инициатор. Дисперсионной средой называется жидкость, в которой находятся различные компоненты эмульсионной полимеризации. Обычно ею является вода. Эмульгатор – это поверхностно-активное вещество (ПАВ), действие которого основано на том, что в его структуре есть гидрофильные и гидрофобные фрагменты. В качестве инициаторов эмульси-

онной полимеризации используют персульфаты калия или аммония, окислительно-восстановительные иницирующие системы (гидроперекись – ион Fe^{2+}) и др., растворимые в дисперсионной среде. Во время реакции эмульсию интенсивно перемешивают.

При добавлении эмульгатора в воду часть его образует “истинный” раствор. Остальное же его количество агрегирует в небольшие коллоидные частицы – мицеллы. Между частицами эмульгатора в растворе и мицеллами существует динамическое равновесие. По данным светорассеяния коллоидные мицеллы имеют стержнеподобную форму. Каждая мицелла состоит из 50–100 молекул эмульгатора и имеет длину 0,1–0,3 мкм, диаметр же мицеллы равен удвоенной длине молекулы эмульгатора. Молекулы эмульгатора в мицелле располагаются таким образом, что углеводородные концы их направлены к центру мицеллы, а ионные группы – к воде. Число и размер мицелл зависит от соотношения между количествами эмульгатора и мономера. При увеличении количества эмульгатора увеличивается число частиц меньшего размера, то есть при этом возрастает суммарная поверхность мицелл.

При введении мономера, нерастворимого или плохо растворимого в воде, лишь очень небольшая часть его остается в растворе. Несколько большее количество мономера проникает во внутреннюю, углеводородную область мицелл. Это доказано рентгеновскими исследованиями и с помощью метода светорассеяния, которые указывают на увеличение размера мицелл после добавления мономера. Основная часть мономера находится в виде капелек, размер которых определяется интенсивностью перемешивания. Диаметр таких капелек обычно не менее 1 мкм. Таким образом, в исходной эмульсионной полимеризационной системе находятся капельки мономера по размерам превышающие мицеллы, в которых есть мономер. Однако последние имеют значительно большую поверхность. Оценку размеров и количества частиц в эмульсионной системе обычно осуществляют

с помощью электронной микроскопии, светорассеяния, ультрацентрифугирования и других методов.

2.1.2 Место протекания процесса полимеризации

Инициатор находится в водной фазе, которая и является местом образования радикалов инициатора. Обычно скорость образования радикалов R_i составляет примерно 10^{13} радикалов на 1 мл в секунду. Полимеризация мономера частично протекает в водном растворе, однако вклад ее невелик из-за низкой концентрации мономера. В капельках мономера не может происходить полимеризации, так как используемые инициаторы нерастворимы в мономере. Все это отличает эмульсионную полимеризацию от суспензионной. В последней применяются маслорастворимые инициаторы и реакция идет в капельках мономера. Экспериментальная проверка подтвердила то, что полимеризация в капельках мономера в эмульсионном процессе не наблюдается. Если прервать эмульсионную полимеризацию на какой-то промежуточной стадии, то можно выделить капельки мономера и подвергнуть их анализу. Таким способом было показано, что в капельках мономера содержится лишь незначительное количество полимера (<0,1%).

Полимеризация идет почти исключительно внутри мицелл. В них «встречаются» органический мономер и радикалы распавшегося инициатора. Протеканию реакции в мицеллах благоприятствует также высокая концентрация в них мономера и значительно большее, чем у капелек мономера, отношение поверхности к объему. По мере протекания полимеризации мицеллы растут за счет поступления мономера в основном из его капелек. Схематическое изображение эмульсионной полимеризации показано на рис. 1. Система состоит из частиц трех типов: капелек мономера, неактивных мицелл, в которых не обнаружено полимеризации, и активных мицелл, являющихся местом протекания полимеризации.

Система претерпевает глубокое изменение при превращении небольшой части мономера в полимер. Полимеризация инициируется только в очень небольшой части мицелл (~0,1%), присутствующих в системе. По мере роста размеров активных мицелл, содержащих наряду с мономером образовавшийся полимер, они поглощают все больше и больше молекул эмульгатора из раствора. При этом быстро наступает состояние, при котором концентрация эмульгатора в растворе становится ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ).

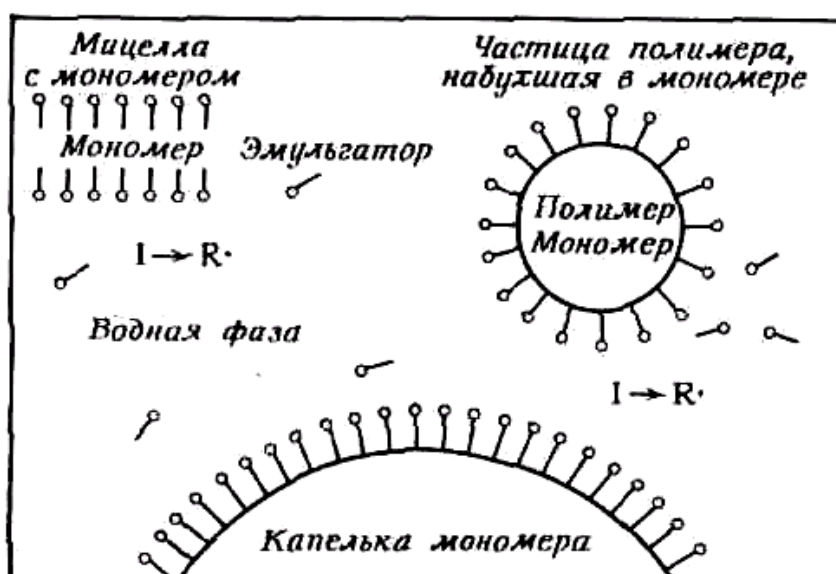


Рисунок 1 – Упрощенное схематическое изображение эмульсионной полимеризационной системы.

Она отвечает концентрации эмульгатора в растворе, необходимой для образования и поддержания мицелл. Если концентрация эмульгатора падает ниже этой величины, неактивные мицеллы (те, в которых полимеризация не идет) становятся неустойчивыми и эмульгатор, содержащийся в них, переходит в раствор. При степени превращения 2-15 %, размер активных мицелл становится значительно больше, чем исходных мицелл. Их уже нельзя считать мицеллами и правильнее говорить о частицах полимера или, еще точнее, о частицах полимера,

набухших в мономере (полимер–мономерных частицах – ПМЧ). Все мицеллы, которые не были активированы радикалами инициатора, распадаются, и практически весь эмульгатор сорбируется ПМЧ. Вследствие этого капельки мономера становятся неустойчивыми, и становится возможным их коалесценция (слияние).

В стационарных условиях полимеризация идет в ПМЧ, при этом концентрация мономера в них постоянна за счет диффузии мономера из капелек. В процессе полимеризации число полимерных частиц не меняется. С увеличением размера полимерных частиц величина капелек мономера уменьшается. Наконец, при степени превращения 50-80% капельки мономера исчезают, а ПМЧ содержат весь непрореагировавший мономер. По мере уменьшения концентрации мономера в частицах полимера скорость полимеризации непрерывно понижается. По окончании полимеризации частицы полимера имеют диаметры 0,4–0,7 мкм, промежуточные по размеру между исходными мицеллами и капельками мономера.

2.1.3 Скорость полимеризации

Расчеты Смита и Эварта, основоположников теории эмульсионной полимеризации, позволяют вывести кинетические уравнения для этого процесса. Эти расчеты основаны на сравнении скоростей рекомбинации и диффузии радикалов в воде. Было показано, что радикалы, инициирующие эмульсионную полимеризацию, не погибают в водной фазе, а являются достаточно долго живущими для того, чтобы проникнуть в ПМЧ. Поэтому практически все радикалы, образовавшиеся в водной фазе, достигают частичек полимера.

Для анализа эмульсионной полимеризации удобно рассматривать стационарное состояние, когда исчезают последние неактивные мицеллы,

и число частиц полимера становится постоянным. В эмульсионной полимеризации число частиц полимера N составляет примерно 10^{13} – 10^{15} на 1 мл водной фазы, а скорость инициирования – 10^{12} – 10^{14} радикалов на 1 мл водной фазы в секунду. Обычно радикал диффундирует в каждую ПМЧ в среднем 1 раз в 10 с при концентрации частиц полимера 10^{14} частиц/мл и скорости инициирования $V_i=10^{13}$ радикал/(мл×с). Внутри частицы полимера радикал участвует в росте цепи со скоростью V_p , зависящей от константы скорости реакции роста k_p и концентрации мономера $[M]$ в частице:

$$V_p = k_p \times [M] \quad (26)$$

Как правило, концентрация мономера в ПМЧ нередко достигает 5М. Можно подсчитать, что молярная концентрация радикалов в частице полимера составляет 10^{-6} М, что выше соответствующей величины при гомогенной полимеризации. Время жизни радикала не превышает нескольких тысячных секунды. При попадании второго радикала в частицу полимера немедленно наступает бимолекулярный обрыв. Поэтому в полимерной частице может быть или один радикал, или ни одного. Наличие двух радикалов в одной частице равнозначно их отсутствию, настолько быстро идет реакция обрыва. В течение последующих 10 с до появления следующего (третьего) радикала частица является неактивной, затем она снова активизируется, идет рост цепи, пока в частицу не попадет еще один радикал. Такие циклы – рост цепи и неактивность полимерной частицы – повторяются до исчерпания всего количества мономера.

Каждая полимерная частица половину времени активна, а в остальное время она «спит». Другими словами, в любой произвольно взятый момент половина частиц полимера содержит один радикал и участвует в реакции роста цепи, тогда как другая половина частиц неактивна. Суммарная скорость полимеризации (в расчете на 1 см³ эмульсии) равняется сумме $N/2$ частиц, полимеризующихся согласно уравнению (26).

$$V = \frac{N \times k_p \times [M]}{2} \quad (27)$$

Из уравнения (27) видно, что скорость полимеризации непосредственно зависит от числа полимерных частиц в системе, но не зависит от скорости образования радикалов. Это справедливо пока в системе есть радикалы. Естественно, что полимеризация прервется, если образование радикалов прекратится. Повышение V_i приводит просто к увеличению скорости чередования в каждой частице полимера активных и неактивных моментов.

На рисунке 2 приведены данные для эмульсионной полимеризации стирола при трех различных концентрациях эмульгатора.

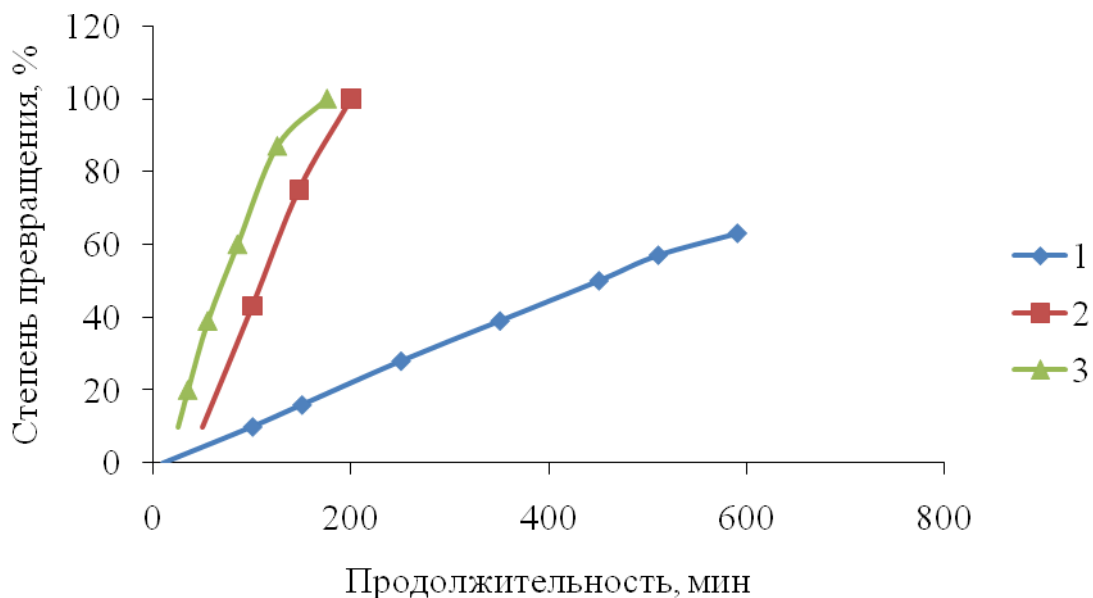


Рисунок 2 – Зависимость степени превращения от продолжительности эмульсионной полимеризации стирола при различных концентрациях лаурата калия. Содержание эмульгатора (г-моль): 1 – 0,0035; 2 – 0,007; 3 – 0,014.

С увеличением концентрации эмульгатора скорость полимеризации возрастает, что связано с увеличением числа N . Все кривые, приведенные

на рис. 2, весьма типичны для эмульсионной полимеризации. Есть начальная стадия, протекающая с самоускорением, отвечающим промежутку времени, необходимому для образования активных и исчерпанию всех неактивных мицелл. Когда число активных мицелл становится постоянным, зависимость между скоростью полимеризации и временем становится линейной до тех пор, пока сохраняется избыток капелек мономера и $[M]$ остается постоянной. При высоких степенях превращения с уменьшением $[M]$ скорость снижается.

2.1.4 Степень полимеризации

Среднечисловую степень полимеризации в эмульсионном процессе можно вычислить путем анализа реакции в изолированной полимерной частице. Скорость $V_{\text{диф}}$, при которой первичный радикал проникает в полимерную частицу, определяется как

$$V_{\text{диф}} = \frac{V_{\text{и}}}{N} \quad (28)$$

Такой же вид имеет выражение для скорости обрыва, так как цепь обрывается непосредственно после попадания радикала в полимерную частицу, в которой идет рост полимерной цепи. Тогда степень полимеризации представляет собой отношение скорости роста ($V_{\text{р}}$) полимерной цепи к скорости проникновения первичных радикалов в полимерную частицу ($V_{\text{диф}}$):

$$\bar{X}_n = \frac{V_{\text{р}}}{V_{\text{диф}}} = \frac{N \times k_{\text{р}} \times [M]}{V_{\text{и}}} \quad (29)$$

Как и скорость полимеризации, степень полимеризации пропорциональна N , но в отличие от нее степень полимеризации зависит от $V_{\text{и}}$. При гомогенной полимеризации скорость можно резко увеличить путем повышения скорости инициирования, что, однако, вызывает понижение молекулярной массы полимера. Иное положение имеет место в эмульсионной

полимеризации, где скорость и степень полимеризации можно повысить увеличением числа ПМЧ (N), не изменяя скорости образования радикалов.

2.1.5 Число полимерных частиц

Степень и скорость полимеризации во многом определяются числом полимерных частиц. Число образовавшихся частиц полимера зависит от числа исходных мицелл (которое в свою очередь определяется концентрацией эмульгатора) и скорости инициирования (30).

$$N = K \times \left(\frac{V_i}{\mu} \right)^{\frac{2}{5}} \times (q_s \times [\text{ПАВ}])^{\frac{3}{5}}, \quad (30)$$

где $0,37 < K < 0,53$ – постоянная, характеризующая эффективность захвата радикалов; V_i – скорость инициирования (образования первичных радикалов); μ – фактор, характеризующий скорость увеличения объема частиц; q_s – площадь, занимаемая одной молекулой ПАВ в адсорбционном слое; $[\text{ПАВ}]$ – концентрация эмульгатора.

Путем подстановки выражения (30) в уравнения (26) и (29) определяется зависимость V_p и X_n от скорости образования радикалов в степени $2/5$ и концентрации эмульгатора в степени $3/5$. Такая зависимость V_p от V_i не противоречит выводу об отсутствии зависимости скорости полимеризации от скорости образования радикалов. От скорости образования радикалов зависит число получающихся частиц полимера, которое в свою очередь определяет скорость полимеризации. Однако, как только в эмульсионной полимеризации достигается стационарное состояние по отношению к N (т.е. когда N постоянно и все неактивные мицеллы разрушились), скорость образования радикалов перестает оказывать какой-либо эффект на скорость полимеризации при условии, что инициирование не прекращается. Далее, необходимо иметь в виду, что число частиц полимера можно повысить увеличением концентрации эмульгатора, не затрагивая при этом

скорости образования радикалов. Таким образом, практически высоких скоростей полимеризации можно достичь при высоких начальных скоростях образования радикалов и высокой концентрации эмульгатора. Уравнение (30) было экспериментально проверено при исследовании ряда систем, причем наиболее подробно изучена эмульсионная полимеризация стирола.

2.1.6 Рост и обрыв цепи

Эмульсионная полимеризация идет в полимерной частице, концентрация полимера в которой весьма велика в течение всего времени реакции. На заключительных этапах реакции такая система имеет много общего с полимеризацией в блоке. Определив V_p , $[M]$ и N , можно вычислить константу скорости роста цепи из уравнения (26). Определение же константы скорости обрыва цепи вызывает большие трудности. Экспериментально установлено, что для многих мономеров k_p при высоких степенях превращения в гомогенной и эмульсионной полимеризации различаются незначительно. Иным зависимостям подчиняются реакции обрыва. Константы скорости обрыва k_o в эмульсионной полимеризации примерно в 1000 раз ниже, чем в гомогенной полимеризации. В обоих процессах реакция обрыва значительно более чувствительна к вязкости среды, чем реакция роста цепи.

2.1.7 Инициаторы для эмульсионной полимеризации

В эмульсионной полимеризации используются водорастворимые инициаторы, такие как персульфат калия или аммония, перекись водорода, некоторые азосоединения, например 2,2'-азобис-(2-метил-4-карбоксибутиронитрил). Применяются также перекиси, частично раство-

римые в воде: перекись янтарной кислоты и гидроперекись третичного бутила. Наиболее часто эмульсионную полимеризацию ведут в присутствии окислительно-восстановительных иницирующих систем, состоящих, например, из персульфата и соли двухвалентного железа. Кинетика эмульсионной полимеризации предполагает последовательное проникновение радикалов в частицы полимера. Это требование легко реализуется при применении водорастворимых инициаторов.

2.1.8 Эмульгаторы

В эмульсионной полимеризации применяют как анионные, так и неионные эмульгаторы или поверхностно-активные вещества. Эмульгаторы катионного типа «отравляют» многие инициаторы, поэтому их применяют только в очень редких случаях. В основном используют поверхностно-активные вещества анионного типа, а в числе их – алкилсульфаты, алкиларилсульфонаты и алкилфосфаты. Многие из них, например стеарат и олеат натрия, лаурилсульфат натрия и др., являются мылами, и под таким названием часто встречаются в литературе. К неионным эмульгаторам относятся некоторые гидрофильные соединения: оксиэтилцеллюлоза, поливиниловый спирт и ряд производных полиоксиэтилена. Количество поверхностно-активных веществ в типичной смеси для эмульсионной полимеризации составляет 1–5 % от массы мономеров. При $[ПAB] > 8–10 \%$ N перестает зависеть от количества эмульгатора и уравнение (30) теряет смысл.

Большое значение в эмульсионной полимеризации имеет качество воды. Как правило, реакцию проводят с использованием деионизированной воды. Посторонние ионы могут губительно влиять на процесс иницирования и действие эмульгатора.

2.1.9 Энергетика процесса

Тепловой эффект экзотермической эмульсионной полимеризации эквивалентен тепловым эффектам полимеризации в блоке и растворе. Поскольку суммарный тепловой эффект полимеризации определяется, в основном, выделением тепла на стадии роста цепи, на него заметно не влияет различие в механизмах гомогенной и эмульсионной полимеризации. Хотя влияние температуры на процесс эмульсионной полимеризации изучено недостаточно, можно считать, что с небольшими отклонениями оно имеет тот же характер, что и при гомогенной полимеризации. С ростом температуры суммарная скорость полимеризации повышается вследствие увеличения k_p и N . N увеличивается в результате повышения концентрации ПАВ в растворе, вызванного уменьшением ККМ с ростом температуры. Число частиц увеличивается также вследствие повышения скорости образования радикалов при более высоких температурах. Однако при увеличении температуры несколько понижается концентрация мономера в частицах. Суммарная энергия активации при эмульсионной полимеризации мало отличается от таковой для гомогенной полимеризации.

2.1.10 Преимущества и недостатки эмульсионной полимеризации

Эмульсионная полимеризация имеет ряд несомненных преимуществ:

1. В отличие от блочной полимеризации в эмульсионном процессе из-за развитой поверхности раздела фаз легко осуществлять отвод теплоты, поэтому не возникает местных перегревов.

2. Большим преимуществом является возможность технологических процессов, не требующих выделения полимера. Продукты таких процессов представляют собой водные полимерные дисперсии, применяемые

для изготовления клеев, водоэмульсионных красок, мажущих изделий и др.

3. Между эмульсионным и другими способами полимеризации существует большое различие в кинетике процессов. Для всех методов полимеризации, кроме эмульсионного, наблюдается обратная зависимость молекулярной массы полимера от скорости полимеризации, что существенно ограничивает практическую возможность регулирования молекулярной массы. Эмульсионная полимеризация представляет собой уникальный метод синтеза полимеров, так как позволяет повысить молекулярную массу полимера без снижения скорости полимеризации и варьировать эти характеристики процесса в широких пределах независимо друг от друга.

4. При эмульсионной полимеризации реакционная система на первой стадии представляет собой эмульсию, а на конечной – дисперсию полимера в воде (латекс), в силу чего имеет малую вязкость. Ее легко транспортировать по технологическим линиям, а также можно проводить процесс в непрерывном режиме с применением каскада реакторов.

К недостаткам эмульсионной полимеризации следует отнести следующие:

1. Для получения чистого полимера его необходимо выделять из эмульсии и отмывать от эмульгатора и других компонентов, при этом образуется большое количество сточных вод.

2. Аппаратурное оформление эмульсионной полимеризации более сложное, чем при полимеризации в блоке и растворе.

2.2 ОСОБЕННОСТИ СУСПЕНЗИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Полимеризация в этом случае, также как и эмульсионная проводится в гетерофазной системе. Жидкий мономер диспергируется в жидкости, в

которой он нерастворим или растворим незначительно. В ходе реакции агрегатное состояние дисперсной фазы изменяется, так как полимер получается в твердом виде и образуется его суспензия. Оба метода и эмульсионная и суспензионная полимеризация протекают в химически подобных коллоидных системах. При таком формальном сходстве оба метода существенно различаются и размером образующихся полимерных частицах и кинетикой полимеризации. При суспензионной полимеризации используют инициатор, растворимый в мономере (перекись бензола, динитрил азо-бисизомаляной кислоты и др.). Мономер интенсивно диспергируется в дисперсионной среде, которой чаще всего бывает вода. Полимеризация проходит в капельках мономера, вследствие чего кинетические характеристики, а также свойства полимера сравнимы с подобными параметрами блочной полимеризации. Характерной отличительной особенностью этого метода является использование стабилизатора (защитного коллоида), который препятствует слиянию капелек мономера. В качестве него применяют растворимые в воде природные полимеры (крахмал, желатина, альгинаты), модифицированные природные вещества и синтетические полимеры (поливиниловый спирт, карбоксиметилцеллюлоза, поливинилпирролидон и др.).

В последнее время возникла проблема получения высокомонодисперсных полимерных частиц, связанная с их использованием в современных технологиях – в микроэлектронике, биологических и химических сенсорах, в фотонных микрокристаллах и для других целей. Отклонения в диаметре сферических частиц в некоторых случаях не должны превышать 5 %. Для получения таких монодисперсных частиц используют различные часто довольно сложные методы. В этом случае дисперсионная полимеризация может служить альтернативным более простым методом. Проблема заключается в контролируемом росте первичных частиц и предотвращении их агрегирования (слипания). Этого

можно достичь, используя дробный (поликапельный) метод добавления раствора инициатора к полимеризуемой системе.

2.3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.3.1 Оборудование и реактивы

Оборудование: четырехгорлая колба объемом 300 см³; четырехгорлый стеклянный цилиндрический реактор объемом 200 см³; мешалка с электродвигателем; обратный холодильник; термометр со шкалой 0÷100 °С; барботажная трубка; мерный цилиндр на 25 мл; бюкс на 10 мл; стеклянная воронка; воронка фарфоровая (Бюхнера) с колбой Бунзена; пипетки на 5 и 10 мл; стаканы химические на 50 и 250 мл; чашка Петри или часовое стекло; сушильный шкаф.

Реактивы и материалы: мономер перегнанный: а) винилацетат; б) стирол; эмульгатор; стабилизатор суспензии (поливиниловый спирт); 5% раствор NaCl; инициатор: а) персульфат калия (аммония); б) перекись бензоила; инертный газ; вода дистиллированная.

2.3.2 Порядок выполнения работы

Особенности полимеризации винилацетата (Эмульсионная полимеризация винилацетата)

В четырехгорлую колбу с мешалкой, обратным холодильником и термометром загружают 120 мл дистиллированной воды, добавляют 0,1 г эмульгатора и в течение 20–30 мин продувают инертным газом при пере-

мешивании. После полного растворения эмульгатора при температуре 50–55 °С под током инертного газа вводят 20 мл винилацетата, затем после прекращения подачи газа и достижения температуры 65 (70) °С добавляют раствор персульфата калия или аммония (0,2 г/ 5 мл воды). Через промежутки времени от момента добавления инициатора, указанные преподавателем, пипеткой отбирают реакционную массу по 5 мл и высаживают полимер в стаканы, содержащие 30 мл 5% раствора NaCl. Выпавший полимер отфильтровывают и промывают водой на воронке Бюхнера, после чего сушат в сушильном шкафу при температуре 100 °С до постоянной массы и взвешивают. Выход полимера в каждой пробе определяют по формуле:

$$B = \frac{M_{II}}{M_M} \times 100\%, \quad (31)$$

где M_{II} – масса полимера в пробе (г); M_M – масса полимера в пробе, рассчитанная по исходной концентрации мономера при условии его полной конверсии (г).

Результаты представляют в виде таблицы.

Таблица 4

№ п/п	Время полимеризации, мин.	Выход	
		г	%
1.			
2.			
3.			
4.			
5.			

Для отчета по полученным данным необходимо построить график зависимости выхода полимера (%) от времени полимеризации (мин.).

2.4 КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Преимущества и недостатки эмульсионной полимеризации.

2. Состояние различных компонентов в эмульсионной системе.
3. Где и как происходит полимеризация мономера?
4. Элементарные стадии полимеризации.
5. Уравнение скорости эмульсионной полимеризации.
6. Влияние различных факторов на скорость полимеризации и молекулярную массу полимера.
7. Степень полимеризации при эмульсионной полимеризации.
8. Особенности суспензионной полимеризации.
9. Защитные коллоиды (стабилизаторы) и инициаторы для суспензионной полимеризации.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Энциклопедия полимеров. – М.: Советская энциклопедия. 1972, 3-й том.– 967 с.
2. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. – М.: Мир. 1974 .– 616 с.
3. Иванчев С. С. Радикальная полимеризация. – Л.: «Химия». 1985.– 280 с.
4. Семчиков Ю. Д. Высокомолекулярные соединения. 2-е изд. – М.: Издат. центр “Академия”. 2005.– 499 с.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

ПОЛУЧЕНИЕ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ РЕЗОЛЬНОГО И НОВОЛАЧНОГО ТИПА

Цель работы: *изучить способы получения фенолформальдегидных смол резольного и новолачного типа.*

3.1 ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ

Фенолформальдегидные смолы образуются при реакции между фенолом и формальдегидом в присутствии катализаторов. В зависимости от количества формальдегида, введенного в реакцию, и природы катализатора получают термореактивные или термопластичные смолы. Так, при недостатке формальдегида в присутствии кислого катализатора образуются плавкие термопластичные смолы – новолаки. При использовании щелочных катализаторов и избытка формальдегида получают смолы резольного типа. Выпускаемые химической промышленностью новолаки представляют собой твердые, термопластичные, прозрачные смолы с температурой каплепадения в пределах 95-115°C и содержанием свободного фенола от 2 до 9%. Новолаки плавятся при температуре около 100°C, образуя жидкую легкоподвижную смолу; при охлаждении они застывают, а при нагревании плавятся вновь.

Для получения фенолформальдегидной смолы применяют формальдегид (в виде формалина или параформальдегида) и фурфурола.

Поликонденсация протекает при нагревании фенолов с альдегидами в присутствии катализаторов (кислот и щелочей).

Формальдегид (муравьиный альдегид, метаналь), НСНО , мол. м. 30,3; бесцв. газ с резким раздражающим запахом; т. пл. $-118\text{ }^{\circ}\text{C}$, т. кип. $-19,2\text{ }^{\circ}\text{C}$; d_4^{-80} 0,9172, d_4^{-20} 0,8153, плотн. по воздуху 1,04; $t_{\text{крит}}$ 137,2-141,2 $^{\circ}\text{C}$,

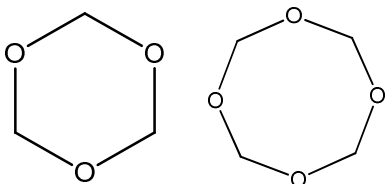
$p_{\text{крит}} 6,784-6,637$ МПа; уравнение температурной зависимости давления пара в интервале от -109 до -22 °С: $\lg r$ (Па) = $9,2817 - 959,437(243,39 + t)$; C_p $35,4$ Дж/(моль·К), $\Delta H_{\text{исп}} 23,31$ кДж/моль (19 °С), $\Delta H^0_{\text{сгор}} - 561,5$ кДж/моль, $\Delta H^0_{\text{сгор}} - 115,9$ кДж/моль, $\Delta S^0_{298} 218,8$ Дж/(моль·К).

Чистый газообразный формальдегид относительно стабилен при $80-100$ °С, при температурах ниже 80 °С медленно полимеризуется; процесс ускоряется в присутствии полярных растворителей (в т.ч. воды), кислот и щелочей.

Формальдегид хорошо растворимых в воде, спиртах и др. полярных растворителях. При низких температурах смешивается в любых соотношениях с неполярными растворителями: толуолом, диэтиловым эфиром, этилацетатом, CHCl_3 (с увеличением температуры растворимость падает), не растворим в петролейном эфире. Водные растворы формальдегида содержат равновесную смесь моногидрата $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ (99,9%), неустойчивого в свободном состоянии, и полимергидратов $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ ($n = 2-8$), устойчивых кристаллических соединений. При продолжительном хранении водных растворов (особенно при низких температурах) и при их концентрировании степень полимеризации увеличивается. Для хранения водных растворов формальдегида их стабилизируют метанолом (см. Формалин). При упаривании водных растворов в вакууме образуется параформ, или параформальдегид $(\text{CH}_2\text{O})_n$ ($n = 8-12$), при действии щелочи на концентрированные водные растворы - так называемые α -полиоксиметилен ($n > 100$). Полимеризация в неполярном растворителе приводит к полиформальдегиду ($n > 1000$).

Параформ – бесцветные кристаллы с запахом формальдегида, т. пл. $120-170$ °С, в холодной воде растворяется медленно, в горячей - быстро, образуя растворы формальдегида, плохо растворим в ацетоне; горюч, т. всп. 72 °С.

Известны циклические полимеры формальдегида: триоксан (формула I, т. пл. 64 °С), получаемый перегонкой 60%-ного водного раствора формальдегида с разбавленной H₂SO₄, и тетраоксиметилен (формула II, т. пл. 112 °С), образующийся при нагревании диацетата высокомолекулярного полиоксиметилена.



I II

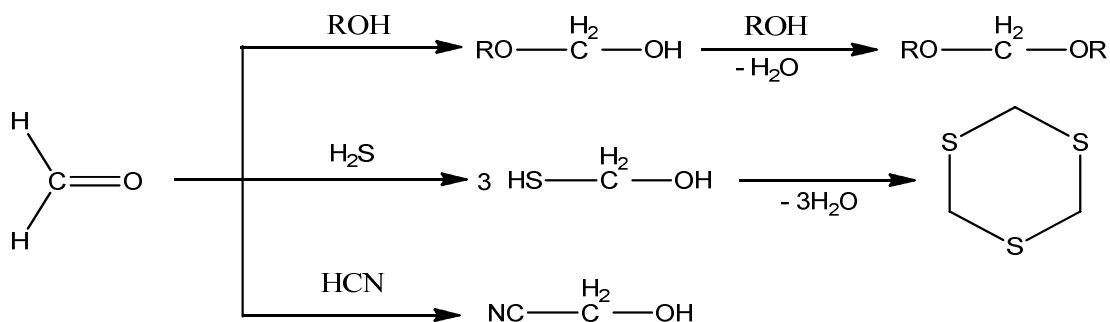
Формальдегид обладает высокой реакционной способностью. Восстанавливается H₂ в присутствии многих металлов или их оксидов (напр., Ni, Pt, Cu) до метанола; окисляется HNO₃, KMnO₄ до муравьиной к-ты или CO₂ и H₂O; осаждает мн.металлы (Ag, Pt, Au, Вi и др.) из растворов их солей, окисляясь при этом в муравьиную кислоту.

С альдегидами в присутствии сильных щелочей формальдегид вступает в так наз. перекрестную р-цию Канниццаро



С ацетальдегидом в присутствии Ca(OH)₂ образует пентаэритрит, в паровой фазе при 285 °С - акролеин; под действием алкоголятов Al или Mg формальдегид подвергается диспропорционированию с образованием метилформиата (см. Тищенко реакция).

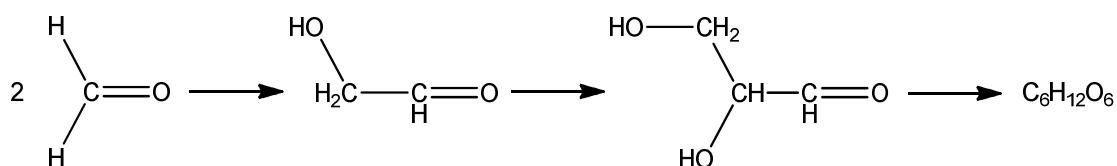
Реакция формальдегида со спиртами в присутствии сильных к-т приводит к ацеталям (формальям), с H₂S - к циклическому тритиану, с HCN в присутствии щелочей - к циангидрину:



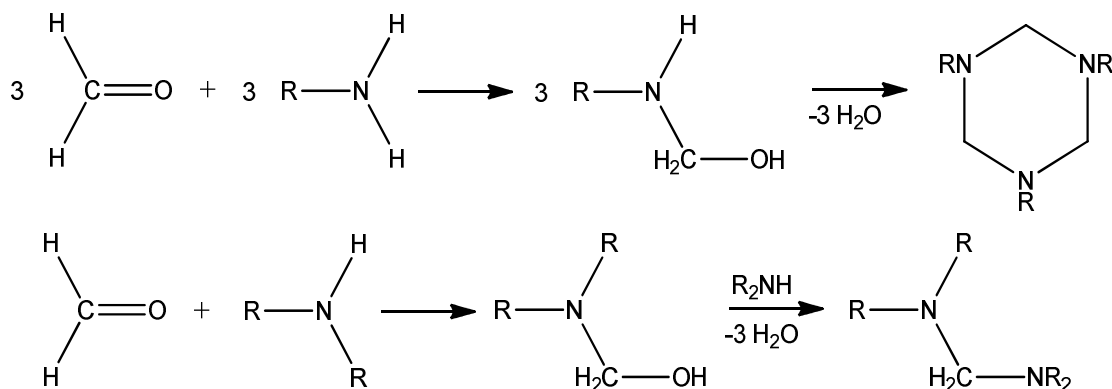
Формальдегид присоединяется к олефинам в присутствии кислых катализаторов с образованием 1,3-дигликолей и 1,3-диоксанов (реакция Принса), реакция формальдегида с изобутиленом дает изопрен, жидкофазная конденсация с пропиленом в присутствии BF_3 или H_2SO_4 - бутадиен. Из формальдегида и кетена в промышленности получают β -пропиолактон.

Реакция формальдегида с ацетиленом – промышленный способ получения бутадиена (см. Реппе реакции), при взаимодействии двух молекул формальдегида с ацетиленом образуется 2-бутин-1,4-диол.

В присутствии извести формальдегид превращается в углеводы:



При взаимодействии формальдегида с NH_3 образуется гексаметилен-тетрамин, с первичными аминами – триммеры, с вторичными – бис-(диалкил-амино)метаны:



Соед. с подвижным атомом водорода реагируют с формальдегидом и NH_3 (или аминами) по Манниха реакции. Реакция формальдегида с NH_4Cl промышленный способ получения метиламина:



(реакция может идти дальше с образованием ди- и триметиламинов).

С мочевиной в щелочной среде формальдегид дает моно- и диметилольные производные, поликонденсацией которых получают мочевино-

формальдегидные смолы, а из меламина и формальдегида – меламино-формальдегидные смолы.

Ароматические соединения (бензол, анилин, толуол) образуют с формальдегидом соответствующие диарилметаны; в присутствии HCl бензол хлор-метилируется формальдегидом по Блана реакции, образуя бензилхлорид; с фенолами в присутствии к-т или оснований формальдегид конденсируется с образованием орто- и пара-метилольных производных, которые далее превращаются в феноло-формальдегидные смолы. Продукты конденсации формальдегида с фенол-инафталинсульфокислотами используют как дубильные вещества (неразол и др.).

В промышленности формальдегид получают окислит. дегидрированием метанола в паровой фазе O₂ воздуха в присутствии Ag при 680-720 °С (конверсия метанола 97-98%) либо в присутствии Ag или серебряной сетки при 600-650 °С (конверсия 77-87%) с возвращением непрореагировавшего метанола в рецикл. Процесс можно проводить в избытке воздуха в присутствии оксидов металлов (Fe-Mo-V) при 250-400 °С (конверсия 98-99%). Формальдегид может быть получен окислением метана, пропана, бутана, этилена, гидрированием СО, однако эти методы не имеют промышленного значения по экономическим причинам.

В лабораторных условиях формальдегид получают дегидрированием метанола над медью, термическим разложением формиатацинка, деполимеризацией параформа.

Для обнаружения формальдегида используют реагент Шиффа или реакцию формальдегида с фенилгидразином и K₃[Fe(CN)₆] в щелочной среде (красное окрашивание). Определяют формальдегид иодометрически либо применяют реакцию формальдегида с сульфитом Na с последующим титрованием выделившейся щелочи к-той: **HCHO + Na₂SO₃ → HOCH₂SO₃Na + NaOH**, а также жидкостной хроматографией и др. методами.

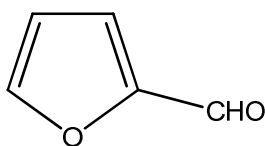
Формальдегид используют в орг. синтезе, в производстве синтетических смол и пластмасс, для синтеза мн. лек. в-в и красителей, для дубления кож, как дезинфицирующее, антисептическое и дезодорирующее средство.

Формальдегид токсичен, вызывает дегенеративные процессы в паренхиматозных органах. Сильное действие на нервную систему, по видимому, связано с наличием примесей метанола в техническом формальдегиде или превращением формальдегида в организме в метанол и муравьиную кислоту. В то же время считается, что формальдегид быстро окисляется в организме до CO_2 (на 70-80%).

ПДК в атм. воздухе $0,003 \text{ мг/м}^3$, в воздухе рабочей зоны $0,5 \text{ мг/м}^3$, в воде водоемов хозяйственно-бытового пользования $0,05 \text{ мг/л}$. Температура самовоспламенения $430 \text{ }^\circ\text{C}$, КПВ при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 7-72% (по объему).

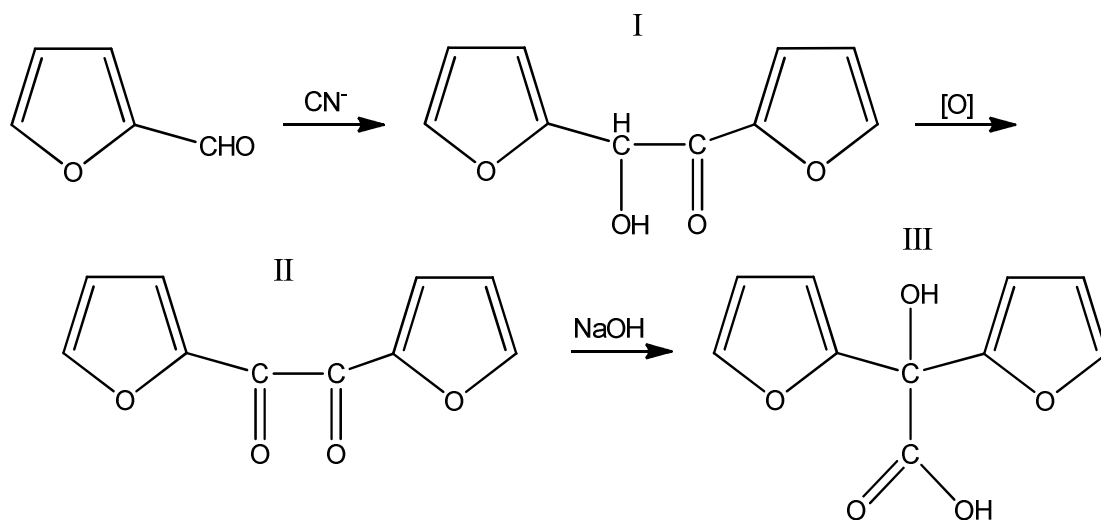
Мировое производство формальдегида около 5 млн. т в год (1980), из них в США 28%, Германии 17%, Японии 12%.

Фурфурол

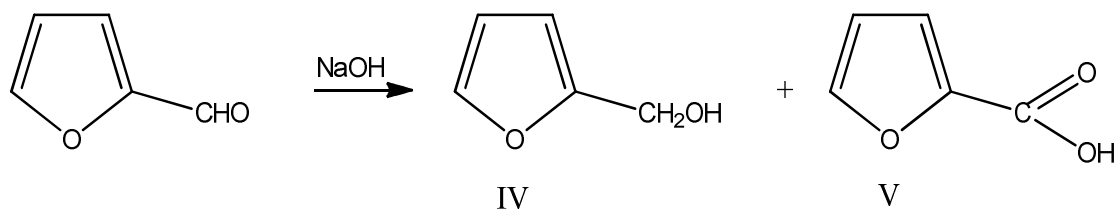


(фурфураль, 2-фуранкарбальдегид), мол.м. 96,09; быстро темнеющая на воздухе жидкость с запахом ржаного хлеба; т. пл. $-38,7 \text{ }^\circ\text{C}$, т. кип. $161,5 \text{ }^\circ\text{C}$, $39,9/8 \text{ мм рт. ст.}$; d_4^{20} 1,1594; n_D^{20} 1,5255; уравнение температурной зависимости давления пара ($313,05-443,75 \text{ K}$): $\lg p \text{ (мм рт. ст.)} = 8,0564 - 2251/T$; $p_{\text{крит}}$ 5,502 МПа, $t_{\text{крит}}$ $397 \text{ }^\circ\text{C}$; C_p^0 1,75 кДж/(кг·К); $\Delta H_{\text{обр}}^0$ -200 кДж/моль; $\Delta H_{\text{сгор}}^0$ -2,34 МДж/моль. Смешивается со мн. орг. р-рителями, раств. В воде (8,3% по массе при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ и 19,9% при $90 \text{ }^\circ\text{C}$); перегоняется с водяным паром. Образует азеотропные смеси с водой (т. кип. $97,85 \text{ }^\circ\text{C}$, 35% фурфурола по массе), пентахлорэтаном (т. кип. $156,75 \text{ }^\circ\text{C}$, 40% фурфурола) и бромбензолом (т. кип. $153,3 \text{ }^\circ\text{C}$, 23% фурфурола).

По химическим свойствам фурфурол – ароматический альдегид. В присутствии солей синильной кислоты вступает в бензоиновую конденсацию, образуя фуруин (ф-ла I), который при окислении превращается в фурил (II); последний при нагревании с едкими щелочами перегруппировывается в фуриловую кислоту (III):



Нагревание с р-рами щелочей приводит по р-ции Канницаро к смеси фурфурилового спирта (ф-ла IV; т. пл. $-14,6^{\circ}\text{C}$, т. кип. 171°C , d_4^{20} 1,1285; n_D^{20} 1,4868) и пироглизовой к-ты (V):

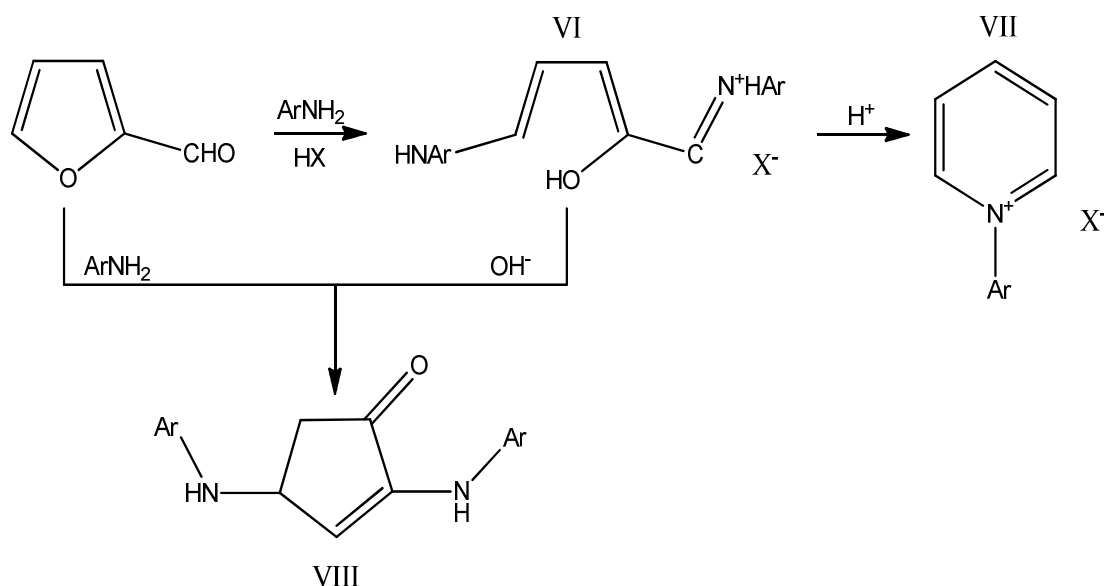


Фурфурол легко конденсируется с соединениями, имеющими активные метильные или метиленовые группы по реакции Перкина; так, нагревание с диацетамидом и ацетатом Na при 180°C дает смесь амида 3-(2-фурил) акриловой к-ты и пироглизовой к-ты. Конденсация фурфуrolа с фурфуриловым спиртом и др. спиртами, а также с фенолами, кетонами и альдегидами приводит к фурановым смолам.

Электрофоретическое замещение фурфуrolа идет в положение 5. При хлорировании в присутствии бензоилпероксида и нитровании дымящей HNO_3 фурфурол превращается соотв. в 5-хлор- и 5-нитропроизвод-

ные; взаимодействие с HgCl_2 приводит к 5-меркурхлориду фурфурола. При действии NH_3 в присутствии CH_3OH (150-250 °C, 20,8 МПа, катализатор Co) фурфурол превращается в пиперидин.

При действии на фурфурол первичных ариламинов в кислой среде происходит раскрытие цикла с образованием соли VI, которая под влиянием кислоты циклизуется в пиридиниевую соль VII, а при действии оснований – в замещенный циклопентенон VIII; последний может быть получен непосредственно при взаимодействии фурфурола с ариламином в отсутствие кислоты:



Одна из особенностей фурфурола – автоокисление с образованием муравьиной и 2-формилакриловой кислот. Окисление фурфурола в различных условиях приводит к расщеплению цикла фурфурола с образованием смеси малеиновой кислоты и малеинового ангидрида (200-400 °C, катализатор V_2O_5), пироглишевой кислоты (50 °C, катализатор Ag_2O , щелочная среда), смеси 3-гидроксипироглишевой к-ты и 3-гидроксифурфурола (H_2O_2 , 40 °C), фумаровой кислоты (нагревание с NaClO_3 , катализатор V_2O_5). При гидрировании на $\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ (5-10 МПа, 200-250 °C) фурфурол превращается в сивлан (2-метилфуран), при 150-170 °C в фурфуриловый спирт, дальнейшее гидрирование которого над Ni -Ренея при 230-250 °C и

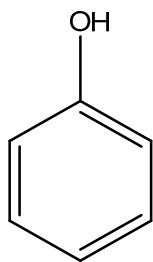
5-10 МПа ведет к тетрагидрофуруриловому спирту. В присутствии $Zn(CrO_2)_2$ фурфурол декарбонируется в фуран.

Фурфурол получают гидролизом растительного пентозансодержащего сырья (кукурузные початки, овсяная и рисовая шелуха, хлопковые коробочки и др.) разбавленными минеральными кислотами с непрерывной отгонкой продукта с паром.

Фурфурол – сырье для синтеза фурана, сильвана, фурфурилового спирта, ТГФ, фурановых смол, лекарственных средств (например, фурацилина) и пестицидов, экстрагент при очистке нефти и растительных масел от углеводородов.

Температура исп. $64\text{ }^{\circ}\text{C}$, температура самовоспл. $290\text{ }^{\circ}\text{C}$, КПВ 2,1-19%. Фурфурол – нервный яд, обладает раздражающим действием; LD_{50} 126 мг/кг (крысы, перорально); ПДК в атм. воздухе $0,05\text{ мг/м}^3$, в воде водоемов 1 мг/л.

Фенол



(гидроксибензол, карболовая кислота), молекулярная масса 94,11; бесцветные, розовеющие на воздухе кристаллы с характерным запахом; температура пл. $40,8\text{ }^{\circ}\text{C}$, температура кип. $181,84\text{ }^{\circ}\text{C}$, $70,9\text{ C}/10\text{ мм рт.ст.}$; d_4^{25} 1,132, d_4^{41} (жидкость) 1,0576; n_D^{41} 1,5509; $p_{\text{крит}}$ 6,11 МПа; $t_{\text{крит}}$ $419\text{ }^{\circ}\text{C}$; h $2,47 \cdot 10^{-6}$ ($60\text{ }^{\circ}\text{C}$) и $1,56 \cdot 10^{-6}\text{ м}^2/\text{с}$ ($80\text{ }^{\circ}\text{C}$); g 0,03766 Н/м ($50\text{ }^{\circ}\text{C}$); m $4,736 \cdot 10^{-30}$ Кл·м; C_p^0 132,7 Дж/(моль·К); $\Delta H_{\text{пл}}^0$ 11,5 кДж/моль; $\Delta H_{\text{исп}}^0$ 45,923 кДж/моль; $\Delta H_{\text{возг}}^0$ 68,594 кДж/моль ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$); $\Delta H_{\text{стоп}}^0$ -3051,8 кДж/моль; $\Delta H_{\text{обр}}^0$ -162,944 кДж/моль; e 11,60 (жидкость, $40\text{ }^{\circ}\text{C}$), 2,83 (кристаллы, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$), фенол - слабая кислота, pKa 9,98 (вода, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$). Хорошо растворим в этаноле, ди-

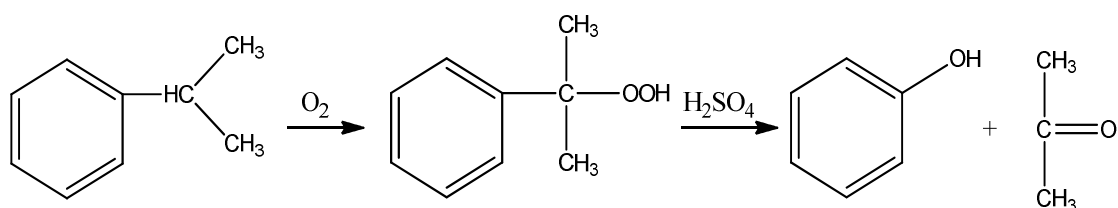
этиловом эфире, ацетоне, CHCl_3 и других органических растворителях, умеренно - в воде (6,7 г в 100 мл при 16°C), при температуре выше 66°C растворяется в воде в любом соотношении. Образует двухкомпонентные азеотропные смеси. напр, с H_2O (т. кип. $99,6^\circ\text{C}$, 9,2% по массе фенол), кумолом (т. кип. $170,5^\circ\text{C}$, 37% фенол), анилином (т. кип. $186,22^\circ\text{C}$, 42% фенол) и трехкомпонентные азеотропные смеси, например с H_2O и кумолом (температура кип. $134,3^\circ\text{C}$, 79,5% фенол, 20,33% H_2O и 0,17% кумола).

По химическим свойствам фенол - типичный представитель фенолов. Первый член ряда. При взаимодействии с щелочами MOH фенол образует соли - феноляты формулы $\text{C}_6\text{H}_5\text{OM}$. Взаимодействие $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ с диметилсульфатом приводит к простому эфиру фенола - анизолу. Сложные эфиры образуются при нагревании фенола с хлорангидридами кислот в присутствии третичных аминов или с раствором NaOH (реакция Шоттена - Баумана). По реакции Кольбе - Шмитта реакция фенол при действии NaOH и CO_2 превращается в салициловую кислоту, при действии KOH и CO_2 - в *n*-гидроксибензойную. Аммонолиз фенола при $300-600^\circ\text{C}$ и давлении выше 1,5 МПа (катализатор Al_2O_3 или алюмосиликат) приводит к анилину.

Реакции электрофильного замещения фенола протекают по *орто*- и *пара*-положениям. Так, нитрование **фенол** конц. HNO_3 приводит к 2,4,6-тринитрофенолу (пикриновой кислоте), бромирование Br_2 - к 2,4,6-трибромфенолу, сульфирование - к смеси *о*- и *n*-фенолсульфокислот, алкилирование алкилгалогенидами, олефинами или спиртами в присутствии кислых катализаторов - к смеси *о*- и *n*-алкилфенолов. Фенол легко конденсируется с карбонильными соединениями, образуя, например, с формальдегидом фенолоформальдегидные смолы, с ацетоном - бисфенол А [2,2-бис-(4-гидроксифенил)пропан], с фталевым ангидридом - фенолфталеин. Окисление фенола O_2 воздуха или персульфатом калия в щелочной среде приводит к гидрохинону. При действии LiAlH_4 при 350°C фенол превращается в бензол в условиях жидкофазного гидрирования в присутствии Ni -

и Pd-катализаторов - в циклогексанол. Последний (с примесью циклогексанона) образуется также при газофазном гидрировании фенола в присутствии металлов VIII группы (напр., Pd/Al₂O₃, 120-140°C, 1-1,5 МПа; Ni-Ренея, 150°C, 1-2 МПа; Fe-Cr, 100-120°C, 1-2 МПа).

В промышленности фенол синтезируют преимущественно окислением кумола O₂ воздуха при 90-130°C в присутствии щелочных добавок с последующим, разложением образующегося гидропероксида кумола (так называемый кумольный метод, или метод Удриса - Сергеева) по реакции:



Выход фенола около 96% в расчете на кумол; выделяют фенол и ацетон ректификацией. Побочные продукты - α-метилстирол и ацетофенон, от примесей которых (окись мезитила, 2-метилбензо-фуран и других) фенол очищают на катионитах или обработкой H₂SO₄.

Другие промышленные способы синтеза фенола:

1) Окисление толуола O₂ воздуха в бензойную кислоту (150-170°C, 1,5 МПа, катализатор - Со) с последующим, окислительным декарбоксилированием (230-240°C, катализатор - Си) до фенола (толуольный метод, выход 82%).

2) Окислительное гидрохлорирование бензола. (270°C, катализатор - оксиды Fe и Си) с последующим гидролизом образующегося хлорбензола водяным паром при 450-550°C, катализатор - SiO₂ (хлорбензольный метод Хугера - Рашига, выход 90-95%).

3) Сульфирование бензола H₂SO₄ (120-150 °C, 0,25 МПа) с последующим щелочным плавлением образующейся бензолсульфокислоты с NaOH при 320°C (сульфурационный метод, выход 92%).

4) Окисление циклогексана O₂ воздуха (130-160°C, 3-4 МПа, катализатор -соли Со) в смесь циклогексанола и циклогексанона с последующим

дегидрированием при 250—420°C, катализатор - Co, Pt или Ni (циклогексановый метод, выход 95%).

Для обнаружения фенола используют цветные реакции, например, с раствором FeCl_3 (фиолетовое окрашивание, исчезающее при подкислении), бромной водой (появление белого осадка); для идентификации фенола - кристаллические производные фенола, например, феноксиуксусную кислоту (температура пл. 98-99°C). Количественно фенол определяют иодометрией, бромометрией или ГЖХ.

Фенол - антисептическое и дезинфицирующее средство (карболка черная). Применяют фенол для производства различных фенольных смол (феноло-альдегидных, резольных), ϵ -капролактама, адипиновой кислоты, анилина, бисфенола А, алкилфенолов. пестицидов, пластификаторов; фенол используется в синтезе многих лекарственных средств, например, аспирина, салола, фенолфталеин.

Температура вспышки 79°C (в закрытом тигле), 85°C (в открытом); температура самовоспламенения 595°C; КПВ 0,3-2,4%.

Фенол вызывает нарушение функций нервной системы, дыхания и кровообращения, раздражает слизистые оболочки дыхательных путей и глаз, вызывает ожоги при попадании на кожу. ПДК в атмосфере воздухе 0,003 мг/м³, в воздухе рабочей зоны 0,3 мг/м³, в воде водоемов рыбохозяйственного и хозяйственного-бытового пользования 0,001 мг/л. ЛД₅₀ 427 мг/кг (мыши, внутрижелудочно).

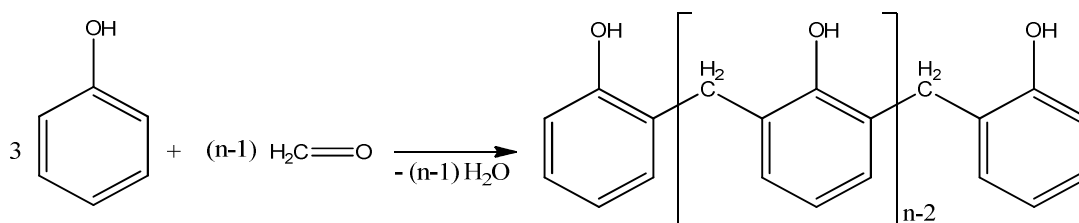
Мировой объем производства 4,7 млн. т в год (1985); объем производства в США 1,59 млн. т в год (1990).

Фенолформальдегидные смолы $[-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})-\text{CH}_2-]_n$ – продукты поликонденсации фенола $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ с формальдегидом $\text{CH}_2=\text{O}$. Взаимодействие фенола с формальдегидом идет по схеме.

Роль реакционноспособных функциональных групп в этих соединениях играют:

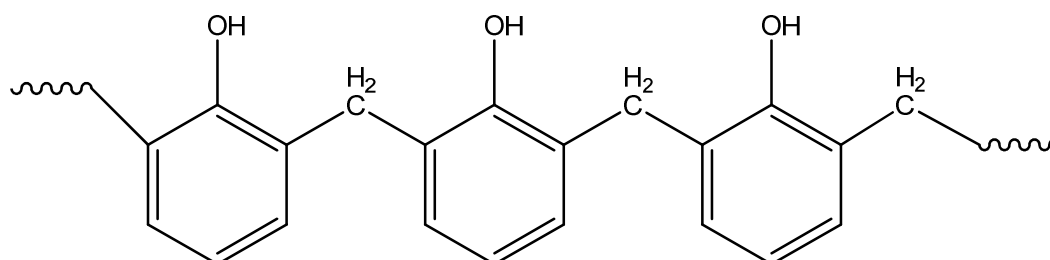
- в феноле – три С-Н-связи в орто- и пара-положениях (легче идет замещение в двух орто-положениях);
- в формальдегиде – двойная связь С=О, способная к присоединению по атомам С и О.

Это определяет возможность образования цепных макромолекул по схеме поликонденсации:

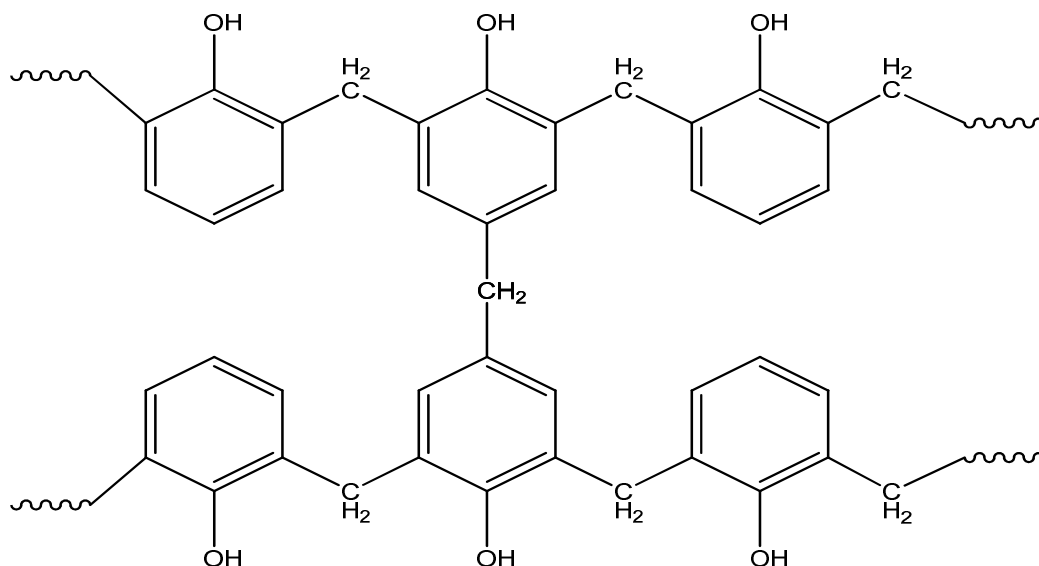


Реакция проводится в присутствии кислых (соляная, серная, щавелевая и другие кислоты) или щелочных катализаторов (аммиак, гидроксид натрия, гидроксид бария).

При избытке фенола и кислом катализаторе образуется линейный полимер – **новолак**, цепь которого содержит приблизительно 10 фенольных остатков, соединенных между собой метиленовыми (-CH₂-) мостиками. **Новолаки** – термопластичные полимеры, которые сами по себе не способны переходить в неплавкое и нерастворимое состояние. Но они могут превращаться в трехмерный полимер при нагревании их с дополнительной порцией формальдегида в щелочной среде. При использовании щелочных катализаторов и избытка альдегида в начальной стадии поликонденсации получают линейные цепи **резола**:



При дополнительном нагревании эти цепи "сшиваются" между собой за счет групп -CH₂ОН, находящихся в пара-положении фенольного кольца, с образованием трехмерного полимера – **резита**:



Таким образом, резолы являются термореактивными полимерами. Фенолоформальдегидные полимеры применяются в виде прессовочных композиций с различными наполнителями, а также в производстве лаков и клея.

Новолачные смолы – преимущественно линейные олигомеры, в молекулах которых фенольные ядра соединены метиленовыми мостиками (например, I) и почти не содержат метилольных групп ($-\text{CH}_2\text{OH}$). Резольные смолы – смесь линейных и разветвленных олигомеров (например, II), содержащих большое число метилольных групп, способных к дальнейшим превращениям:

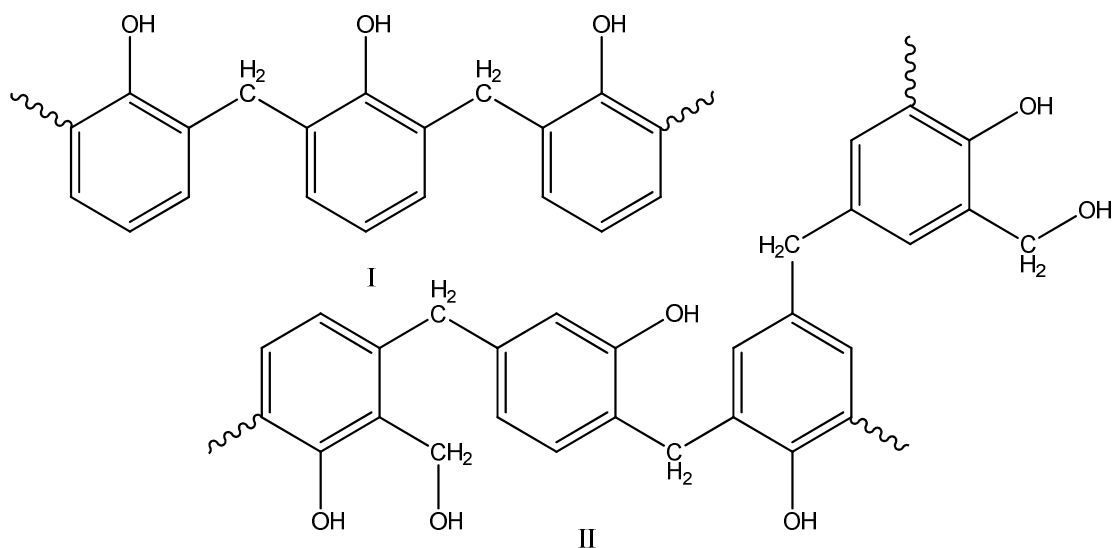
Новолаки получают по непрерывной схеме; резолы – не только по непрерывной, но и по периодической. Технологический процесс включает стадии поликонденсации, осуществляемой при температуре кипения смеси ($90\text{--}98^\circ\text{C}$), и сушки, проводимой при остаточном давлении $13,30\text{--}19,98 \text{ н/м}^3$, или $100\text{--}150 \text{ мм рт. ст.}$ Температура в конце сушки при – получении новолаков $120\text{--}130^\circ\text{C}$, резолов $90\text{--}105^\circ\text{C}$. Новолачные смолы выпускают в виде твёрдых продуктов (стеклообразных кусков, чешуек или гранул), резольные – в виде твёрдых и жидких. Новолаки и резолы (молярная масса $600\text{--}1300$ и $400\text{--}1000$ соответственно) хорошо растворяются в спиртах и ацетоне, окрашены в зависимости от типа использованного катализатора в

различные цвета – от светло-жёлтого до красноватого. В процессе переработки при нагревании ФФС отверждаются, причём для отверждения новолачных смол необходим отвердитель (обычно вводят уротропин; 6–14% от массы смолы). При отверждении резольных смол различают три стадии: А (начальная), В (промежуточная), С (конечная). На стадии А смола (резол) по физическим свойствам аналогична новолакам, т.к. растворяется и плавится, на стадии В смола (резитол) способна размягчаться при нагревании и набухать в растворителях, на стадии С смола (резит) не плавится и не растворяется.

Отверждённые смолы характеризуются высокими тепло-, водо- и кислотостойкостью, хорошими диэлектрическими свойствами, а в сочетании с наполнителями – и высокой механической прочностью. Отверждённые новолаки уступают резитам по тепло-, водо-, химстойкости и диэлектрическим свойствам.

Для направленного изменения свойств ФФС в реакцию при их получении вводят компоненты, способны повышаются диэлектрические свойства придания способности растворяться в неполярных растворителях и совмещаться с растительными маслами ФФС модифицируют канифолью, трет-бутиловым спиртом; смолы этого типа широко используют в качестве основы для фенолоальдегидных лаков ФФС совмещают с др. олигомерами и полимерами, например с полиамидами, – для придания более высокой тепло- и водостойкости, эластичности; с поливинилхлоридом – для улучшения водо- и химстойкости; каучуками – для повышения ударной вязкости, с поливинилбутиралем – для улучшения адгезии (такие смолы – основа клеев БФ.) ФС используют для отверждения эпоксидных смол с целью придания последним более высокой термо-, кислото- и щёлочестойкости. ФФС наиболее широко применяют в производстве различных видов пластмасс: новолаки – для получения пресс-порошков, резола – пресс-

порошков, волокнитов, слоистых пластиков. Из новолаков и резолов изготавливают пенопласты и сотопласты.



Фенолоальдегидные смолы.

Поликонденсация фенола с формальдегидом в присутствии кислого катализатора идет иначе, продукт такой поликонденсации «новолак». Если вместо формальдегида применять фурфурол, то получаются фенолфурфурольные смолы, сходные по своим свойствам с фенолформальдегидными смолами.

Все синтетические смолы широко используются в технике для получения прессованных в формах изделий.

3.2.1 Поликонденсация в присутствии щелочи

3.2.1.1 Оборудование и реактивы

Оборудование: коническая колба на 500 мл; обратный холодильник; асбестированная сетка; стеклянная чашка для высушивания продукта; водяная баня; термометр.

Реактивы: фенол – 25 г; формалин (40 %) – 50 мл; едкий натр – 3 мл.

3.2.1.2 Порядок выполнения работы

В коническую колбу на 500 мл, снабженную обратным холодильником, помещают смесь из 25 г фенола, 50 мл 40%-ого формалина, 3 мл 40%-ого раствора едкого натра и осторожно нагревают на сетке до кипения (примечание 1). При кипячении реакционная смесь окрашивается в красный цвет и делается более густой, через 60-75 минут содержимое колбы становится настолько вязким, что пузырьки, которые пробиваются через массу, лишь с трудом поднимаются на поверхность. Тогда оставляют горелку и немедленно выливают вязкую массу (примечание 2) в стеклянную чашку. После охлаждения образуется белая непрозрачная твердая масса.

Для завершения процесса помещают чашку в воздушную баню и выдерживают час при температуре 50 °С и 4 часа при температуре 60-75 °С. После завершения «бакелиризации» получают твердую ярко-розовую массу пластика. Выход 40 г.

Примечание 1. Реакционную колбу нагревают сначала медленно и оставляют горелку на некоторое время, когда смесь начнет кипеть. Затем продолжают кипятить реакционную смесь на возможно меньшем пламени горелки. Сильное нагревание называют спеканием нижней части реакционной массы и колба растрескивается.

Примечание 2. Реакционную колбу надо быстро вымыть 40%-ным раствором едкого натра; если оставить ее грязной, то потом будет очень трудно удалить затвердевший продукт поликонденсации.

3.2.2 Поликонденсация в присутствии аммиака

3.2.2.1 Реактивы и оборудование

Оборудование: коническая колба на 500 мл; обратный холодильник; асбестированная сетка; стеклянная чашка для высушивания продукта; водяная баня; термометр.

Реактивы: фенол – 5 г; формалин (40 %) – 15 мл; аммиак концентрированный (d-0,88) – 3 мл.

3.2.2.2 Порядок выполнения работы

В широкую колбу помещают 5 г фенола, 15 мл 40%-ного формалина и 3 мл концентрированного аммиака. Реакционную массу нагревают на сетке с маленьким пламенем до тех пор, пока она не станет прозрачной. Тогда охлаждают и сливают водный слой, оставляя в пробирке вязкую массу, которую нагревают на водяной бане 30 минут при температуре 60 °С. Затем тестообразную массу выдерживают еще 4 – 6 часов на воздушной бане при температуре 75 °С. Таким образом, получается твердая плотная смола, выход которой составляет 13 г.

Техника безопасности и краткая характеристика исходных продуктов

Формалин токсичен и оказывает раздражающее действие на ткани. Противопоказано работать с веществом лицам с кожными заболеваниями. При отравлении его парами наблюдается головокружение, неприятные ощущения в пищеводе и желудке, миоз зрачков, в больших концентрациях возможно поражение центральной нервной системы, возможна потеря сознания. При симптомах требуется немедленно выйти на свежий воздух,

обратиться к врачу. Для предотвращения несчастных случаев следует придерживаться инструкции. Бессонница.

Признаки отравления: слабость, отсутствие аппетита, головная боль, бессонница.

Первая помощь: слизистую оболочку глаз промыть 2-%-ным раствором двууглекислого натрия (сода), вдыхать кислород.

Работу с формалином проводят в вытяжном шкафу, разливать в склянки в резиновых перчатках.

Фенол – летучее вещество с характерным резким запахом. Пары его ядовиты. При попадании на кожу фенол вызывает болезненные ожоги.

При остром отравлении, сопровождающем попадание фенола на кожу или вдыхание его паров, наблюдается сильное жжение в местах, подвергшихся его непосредственному воздействию. Проявляются ожоги слизистых тканей; возникает сильная боль в области рта, в глотке, животе; тошнота, рвота, понос; резкая бледность, слабость, отек легких; возможны острые аллергические проявления; артериальное давление понижено; развивается сердечно-легочная недостаточность, возможны судороги; моча бурая, быстро темнеет на воздухе.

Первая помощь – снять одежду (желательно сразу под душем), промыть пораженное место большим количеством воды. Прикрыть места ожогов фенолом чистой белой тканью. Если брызги фенола попали в глаза, необходимо обильно промывать их водой не менее 15 минут. Промыть желудок водой, внутрь дать активированный уголь. Спирт и вазелиновое масло противопоказаны. Во время стационарного лечения больному дают обволакивающие средства и анальгетики, подается O₂ с обеспечением адекватной вентиляции легких, производится коррекция водноэлектролитного баланса.

Работу с фенолом проводят в вытяжном шкафу, в резиновых перчатках.

3.3 КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Дать определение процесса поликонденсации. Основные отличия от полимеризации.
2. Факторы, влияющие на процесс, и его основные закономерности.
3. Основные классы полимеров, получаемые реакцией поликонденсации.
4. Способы проведения поликонденсации.
5. Трехмерная поликонденсация и ее стадии.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. - М.: Наука, 1966.- 300 с.
2. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. - М.: Мир, 1974.- 616 с.
3. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. - М.: Высшая школа, 1981.- 656 с.
4. Лосев И.П., Тростянская Е.Б. Химия синтетических полимеров. - М.: Химия, 1971.- 615 с.
5. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения.- М.: Высшая школа, 1992.- 512 с.
6. Тугов И.И., Кострыкина Г.И. Химия и физика полимеров. - М.: Химия, 1989.- 432 с.
7. Энциклопедия полимеров.: В 3 т. - М.: Советская энциклопедия, 1972-1977.
8. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. 2-е изд. – М.: Изд.центр “Академия”, 2005.-499 с.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Цель работы: *ознакомиться с основными видами химических превращений полимеров и закономерностями протекания химических реакций с участием макромолекул.*

Под химическими превращениями полимеров понимают различные типы реакций, в которых, по крайней мере, одним из взаимодействующих компонентов является полимер. Это могут быть и реакции деструкции макромолекул в процессе переработки или при эксплуатации изделий из полимеров. Химические реакции функциональных групп позволяют в широком диапазоне изменять свойства и области применения готовых полимеров. Некоторые химические реакции используют для установления структуры полимеров и определения их молекулярной массы. Большую группу составляют реакции сшивания (или структурирования), в результате которых образуются поперечные химические связи между макромолекулами и образуются полимеры сетчатого, пространственного строения.

Все многообразие химических превращений полимеров можно разбить на две большие группы: первая - реакции звеньев полимерной цепи, которые приводят к изменению химического состава полимера без изменения числа атомов элементов, образующих основную цепь. Это могут быть реакции функциональных групп и атомов в звеньях полимера с низкомолекулярными соединениями, которые называют полимераналогичными превращениями, или внутримолекулярные химические превращения полимера.

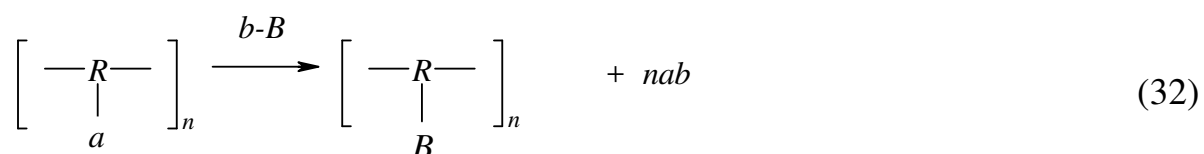
Вторая группа - это макромолекулярные реакции, которые приводят к изменению степени полимеризации, а также к изменению структуры основной цепи полимера. К реакциям такого типа относятся реакции деструкции полимеров, сопровождающиеся уменьшением молекулярной

массы, и межмолекулярные химические превращения, приводящие к образованию пространственных структур и увеличению молекулярной массы полимера.

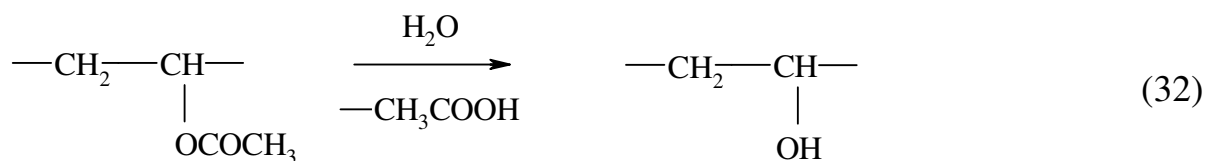
4.1 ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ ПОЛИМЕРОВ

4.1.1 Полимераналогичные и внутримолекулярные превращения

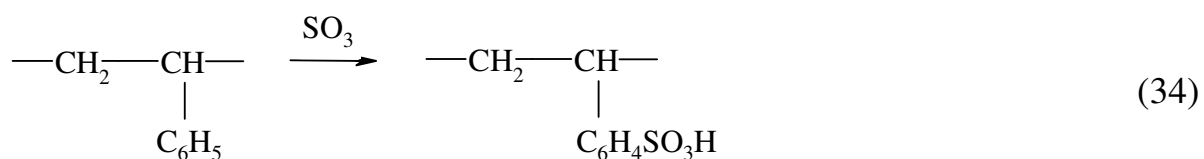
К полимераналогичным превращениям относят химические реакции полимерных макромолекул с низкомолекулярными соединениями, в ходе которых изменяется природа функциональных групп, связанных с основной цепью. Длина же и строение скелета основной цепи полимера при этом не изменяются. В результате таких реакций фрагменты низкомолекулярного реагента входят в состав полимера, что приводит к некоторому изменению химического состава и в результате этого – к существенному изменению свойств полимера. В общем виде реакцию полимераналогичного превращения можно представить схемой:



Для полимераналогичных превращений могут быть использованы различные реакции органической химии: присоединения, замещения и др. Так, распространены являются реакции гидролиза, например, поливинилацетата с образованием поливинилового спирта:

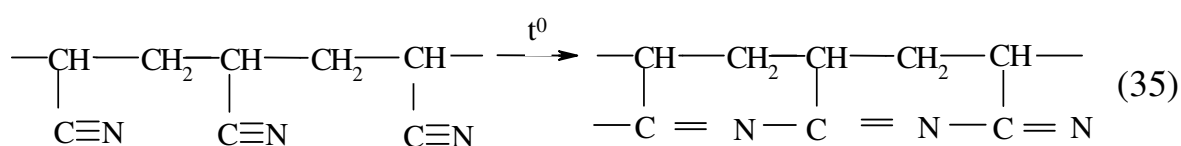


Реакции замещения в алифатической цепи или в ароматических ядрах, например, сульфирование полистирола:



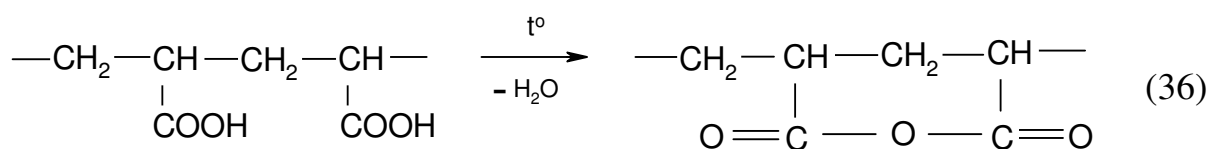
и др.

Внутримолекулярные реакции обычно протекают в определенных условиях в самой полимерной цепи без внешнего химического реагента, как в случае термической циклизации полиакрилонитрила:



Эта реакция происходит за счет инициирующего влияния водородного атома в α -положении по отношению к тройной связи и протекает при повышенной температуре ($\sim 270^\circ\text{C}$).

Циклические группировки могут также возникать при взаимодействии соседних функциональных групп по реакциям конденсации, дезаминирования, декарбоксилирования и других. При этом выделяется низкомолекулярное соединение. Примером может служить дегидратация полиакриловой кислоты:

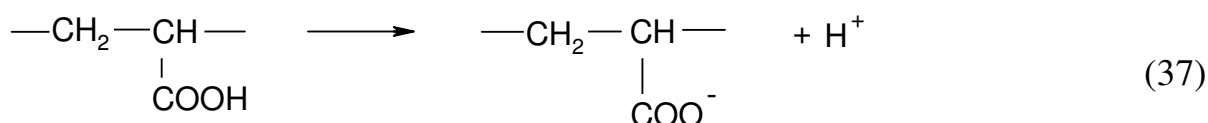


В результате этого в цепи полимера появляются фрагменты циклической структуры.

Рассмотренные химические реакции полимеров по существу не отличаются от обычных реакций органической химии, однако большие размеры и сложная конфигурация макромолекул накладывают определенные особенности на их протекание.

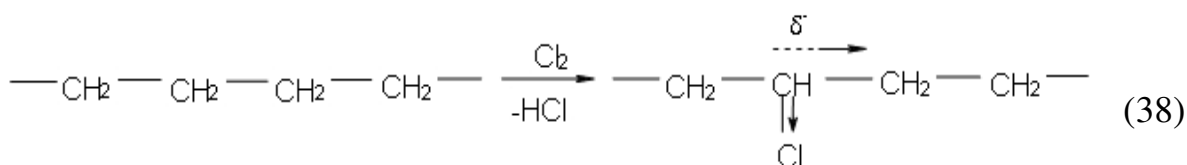
Основной причиной отличий является изменение реакционной способности функциональных групп в макромолекуле полимера вследствие индукционных эффектов, либо из-за ограничения доступности к ним низкомолекулярного реагента. Это обуславливает, особенно при полимераналогичных превращениях, возникновение ряда специфических эффектов.

Электростатические эффекты, которые наблюдаются в полимерах с боковыми функциональными группами, способными диссоциировать с образованием заряженных частиц, как в случае, например, полиакриловой кислоты:



В зависимости от знака заряда реагента может возникнуть отталкивание или притяжение между полимерными ионами и реагентом и, соответственно, понизиться или повыситься скорость реакции.

Эффект соседних звеньев состоит в том, что образующиеся новые функциональные группы влияют на реакционную способность функциональных групп в соседних звеньях, увеличивая или уменьшая ее в зависимости от своей природы. Так, при хлорировании полиэтилена образующиеся хлорметиновые группы из-за своего отрицательного индукционного эффекта снижают реакционную способность соседних метиленовых групп:



Конфигурационные эффекты возникают в различных стереоизомерах одного и того же полимера. Это связано с различным пространственным расположением боковых заместителей в соседних звеньях полимерной цепи, а также с различной их доступностью в реакциях с низкомолекулярным реагентом.

Конформационные эффекты заключаются в том, что на реакционную способность функциональных групп в полимерах сильное влияние оказывают конформационные переходы макромолекул. В определенных положениях близлежащие участки цепи экранируют функциональные группы, уменьшая их доступность для взаимодействия с внешним реагентом и снижая, таким образом, скорость реакции с ним.

Надмолекулярные эффекты связаны со степенью упорядоченности надмолекулярных структур таким образом, что увеличение кристалличности полимера приводит к затруднениям в доступности внешнего реагента к функциональным группам полимера. Поэтому, например, аморфные области в полиэтилене хлорируются быстрее, чем кристаллические. Поэтому же щелочная или кислотная обработка целлюлозы приводит к разрушению ее надмолекулярных структур, облегчая доступ реагента к гидроксильным группам полимера.

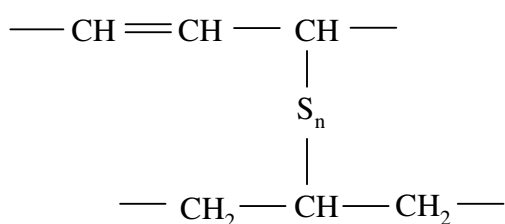
4.1.2 Макромолекулярные реакции

К данной группе реакций относятся химические превращения макромолекул, которые сопровождаются либо распадом их на отдельные более короткие фрагменты, либо образованием новых химических связей между макромолекулами. Первый тип представляют различные процессы деструкции макромолекул, протекающие под действием света, тепла, химических реагентов, других энергетических воздействий и в большинстве случаев являются нежелательными.

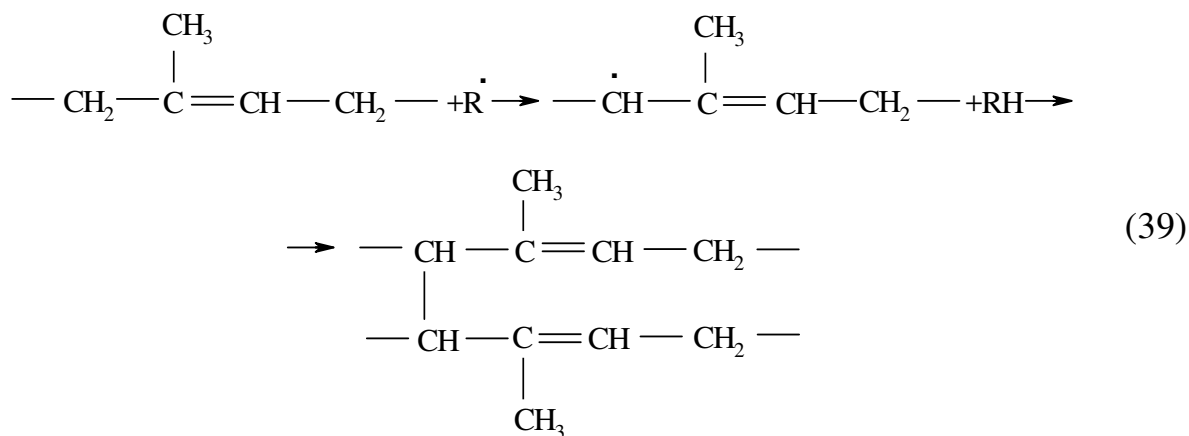
Ко второму типу относятся взаимодействия между макромолекулами либо непосредственно, либо с помощью специальных, так называемых сшивающих агентов. При этом полимер превращается в пространственный или трехмерный.

Примером таких макромолекулярных реакций является вулканизация эластомеров, имеющая большое практическое значение. Каучуки, содержащие в макромолекуле двойные связи (бутадиеновые, изопреновые и др.), в большинстве случаев вулканизируют серой при температуре 140-160 °С. С помощью хлористой серы (S₂Cl₂) осуществляется холодная вулканизация без нагревания.

В результате серной вулканизации между макромолекулами образуются полисульфидные связи (мостики):



Вулканизация может осуществляться с помощью органических перекисей, которые при нагревании распадаются с образованием свободных радикалов. В свою очередь последние отрывают протон от макромолекулы каучука, превращая его в макрорадикал. Макрорадикалы взаимодействуют между собой, образуя пространственную сетку связи:



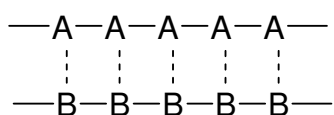
Большую группу макромолекулярных реакций представляют реакции полимеров с концевыми реакционными группами: гидроксильными (-ОН), карбоксильными (-СООН), аминными (-NH₂), сульфидными (-SH) и другими. Вулканизация таких каучуков происходит при взаимодействии

концевых групп с полифункциональными соединениями: диизоцианатами, полиэпоксидами, диаминами и некоторыми другими.

Подобные реакции лежат в основе технологий получения композиционных материалов из олигодиенов, жидких полисульфидных и кремнийорганических каучуков, олигоэфиракрилатов и жидких уретановых каучуков и имеют большое практическое значение. С их помощью получают разнообразные полимерные материалы, используемые в качестве клеев, герметиков, покрытий и армированных пластиков.

Особую группу макромолекулярных реакций представляют собой кооперативные взаимодействия полимеров. Это сравнительно новый тип реакций, характерный для комплементарных полимеров, то есть полимеров с функциональными группами, имеющими сродство друг к другу. Природа таких групп может быть различна: разноименно заряженные ионизированные группы (электростатические взаимодействия), неполярные группы (гидрофобные взаимодействия), водородные связи и др.

Строение продукта реакций между двумя комплементарными макромолекулами можно представить схемой:



Подобные продукты реакций между макромолекулами принято называть интерполимерными (ИПК) или супраполимерными комплексами. Особенностью их является то, что кооперативный характер таких связей (их множественность) приводит к высокой устойчивости таких ИПК, которые по существу являются новыми полимерными материалами. Способ получения таких ИПК довольно прост - смешение водных растворов взаимодействующих комплементарных полимеров (например, полиэтиленгликоля и полиакриловой кислоты или разных полиэлектролитов), а перспектива их использования достаточно широка - это каталитические системы,

препараты биомедицинского назначения, реагенты для процессов очистки сточных вод и др.

4.2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

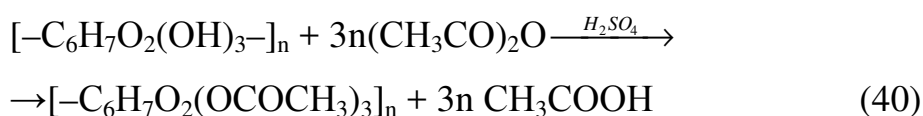
4.2.1 Ацелирование целлюлозы

4.2.1.1 Общие представления об ацелировании целлюлозы

Целлюлоза является одним из распространенных природных гетероцепных полимеров и относится к полиацеталам - полимерам, содержащим в главной цепи следующий фрагмент: $[-C_6H_7O_2(OH)_3-]_n$

В молекуле (элементарном звене) целлюлозы содержатся три гидроксильные группы, которые могут вступать в характерные для них химические реакции. Таких реакций достаточно много, поэтому химическая модификация целлюлозы имеет большое практическое значение. Наиболее типичным примером является ацелирование целлюлозы. Продукты ацелирования целлюлозы широко используются для получения пленок, пластмасс, искусственных волокон. Практический интерес представляют три типа ацетатов - триацетат (или первичный ацетат), вторичный ацетат и частично ацелированное хлопковое волокно. Собственно название "ацетат целлюлозы" относят ко вторичному ацетату. Для этерификации чаще всего используют уксусный ангидрид и серную кислоту в качестве катализатора.

В первую очередь этерифицируются первичные гидроксильные группы ($-CH_2OH$), а затем вторичные. В результате реакции получается триацетат целлюлозы:



Для получения вторичного ацетата полученный триацетат омыляют водой или разбавленной уксусной кислотой в присутствии катализатора. Изменяя концентрацию гидролизующей среды, можно получить вторичный ацетат, т.е. продукт со степенью замещения 0,5-1,0. Если же ацетилирование целлюлозы проводить в растворителе, который не растворяет триацетат (например, в бензоле), то можно получить ацетилированную целлюлозу с волокнистой структурой.

В зависимости от условий реакции ацетилирования можно заместить одну, две или три гидроксильные группы в молекуле целлюлозы на ацетатные группы. При этом важно выдержать соотношение уксусной кислоты и ацетангидрида в ацетилирующей смеси и предварительно активировать целлюлозу. Активирование проводят смесью уксусной кислоты с уксусным ангидридом или с серной кислотой.

4.2.1.2 Оборудование и реактивы

Оборудование: широкогорлая колба с пробкой, объемом 800 см³; термометр; стакан, объемом 500 см³ воронка Бюхнера с колбой Бунзена; конические колбы, объемом 100 см³; пипетка на 25 см³; бюретка на 50 см³; мерный цилиндр на 25 см³; обратные холодильники с хлоркальциевой трубкой (с CaO); водяная баня;

Реактивы: целлюлоза (хлопковая или бумага); уксусный ангидрид; уксусная кислота ледяная (100 %); уксусная кислота с концентрацией – 80 %; серная кислота, концентрированная; изопропиловый спирт; 0,5 н раствор NaOH; 0,5 н раствор соляной кислоты; индикатор – фенолфталеин.

4.2.1.3 Порядок выполнения работы

К 5 г целлюлозы в виде ваты хлопковой или кусков фильтровальной бумаги, помещенной в широкогорлую колбу, приливают смесь 0,14 мл концентрированной серной и 2,5 мл ледяной уксусной кислот. Периодически перемешивая стеклянной палочкой в течение 1 часа, этой смесью увлажняют целлюлозу. Затем к содержимому добавляют смесь 25 мл уксусного ангидрида и 10 мл ледяной уксусной кислоты и, закрыв склянку пробкой, помещают в водяную баню при 60 °С. Через 15 ÷ 30 мин целлюлоза растворяется. К полученному вязкому раствору добавляют 13 мл 80%-ной уксусной кислоты, нагретой до 60 °С, для разложения избытка уксусного ангидрида. Важно, чтобы ацетат целлюлозы при этом не высаживался из раствора. Далее содержимое нагревают до 60 °С в течение 15 мин. и медленно при перемешивании добавляют 13 мл воды. Затем добавляют еще 200 мл воды, и выпавший триацетат целлюлозы отфильтровывают на воронке Бюхнера. Продукт на фильтре промывают водой, осторожно перемешивая массу стеклянной палочкой. Промывку повторяют до нейтральной реакции промывных вод. Триацетат целлюлозы отфильтровывают и высушивают при 105-110 °С в сушильном шкафу.

Таблица 5

Форма записи результатов

Загрузка			Выход продукта		Содержание CH_3COO -групп, %	Степень замещения, %
Целлюлоза, г	Уксусная кислота, мл	Уксусный ангидрид, мл	г	%		

4.2.1.4 Определение ацетатных групп

В две конические колбы помещают по 0,4 г измельченного продукта, взвешенного с точностью до 0,0002 г, и приливают по 25 мл изопропило-

вого спирта. Для набухания полимера колбы с обратным холодильником нагревают на водяной бане при 50-60 °С в течение 30 мин., затем добавляют 25 мл 0,5 н раствора NaOH, холодильник сверху закрывают хлоркальциевой трубкой и колбы нагревают 1 час при 50-60 °С. После охлаждения избыток щелочи оттитровывают 0,5 н раствором HCl в присутствии фенолфталеина. Параллельно проводят холостой опыт. Содержание ацетатных групп рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(V_0 - V) \cdot F \cdot 0,0295 \cdot 100}{p} \%, \quad (41)$$

где:

V_0 – объем 0,5 н раствора HCl на титрование холостого опыта, мл;

V - то же на титрование рабочей пробы, мл;

F – поправочный коэффициент 0,5н раствора HCl;

0,0295 – количество ацетатных групп, соответствующее 1 мл 0,5 н раствора HCl, г;

p – навеска ацетата целлюлозы на анализ, г.

4.3 КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Виды химических превращений полимеров.
2. Особенности химических реакций в полимерах. Реакционная способность функциональных групп макромолекул.
3. Полимераналогичные превращения, специфические эффекты.
4. Внутримолекулярные реакции в полимерных цепях, внутримолекулярная циклизация.
5. Макромолекулярные реакции, их виды. Вулканизация каучуков.
6. Интерполимерные комплексы, природа их возникновения.
7. Продукты, получаемые на основе целлюлозы.
8. Виды ацетатов целлюлозы и способы их получения.

9. Особенности гидролиза (алкоголиза) поливинилацетата.
10. Особенности синтеза поливинилацетатов, направления их использования.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Химические превращения полимеров. Под ред. Е. Фетеса. - М.: Мир, 1967, в 2-х т.
2. Радченко С.С. Химические превращения и стабильность полимеров: Учеб. пособие/ ВолгГТУ, Волгоград, 1996.-100 с.
3. Николаев А.Ф., Крыжановский и др. Технология полимерных материалов. С-Пб. «Профессия», 2008.- 534 с.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАЛЕЙ НА ПРИМЕРЕ ПОЛИВИНИЛФОРМАЛЯ

Цель работы: *ознакомиться с основными методами получения поливинилформалья из поливинилового спирта полимераналогичными превращениями в водной и в спиртовой средах.*

5.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПОЛИВИНИЛАЦЕТАЛЯХ И ДРУГИХ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

5.1.1. Поливиниловый спирт

Химическая формула поливинилового спирта - $(C_2H_4O)_x$, где x – отвечает за степень полимеризации. Это вещество представлено в виде белого или светло-кремового порошка.

Поливиниловый спирт не имеет специфического запаха и вкуса. Его считают термопластичным полимером, поэтому он хорошо растворяется в различных жидкостях: глицерине, воде, мочеvine, диметилформальдегиде. Закипает ПВС при температуре $228^{\circ}C$, но начинает плавиться уже при $200^{\circ}C$.

На поливиниловый спирт не действуют агрессивные вещества: масла, бензин, растворы щелочей, керосин и т.д.

Кроме того, это вещество не выделяет токсинов. В своем составе этот порошок всегда содержит около 5% воды. Такой компонент делает спирт более пластичным. Также для повышения пластифицирующих свойств в состав поливинилового спирта добавляют: глицерин, бутиленгликоль, фосфорную кислоту.

В промышленных масштабах этот порошок получают в результате полимераналогичных реакций. В них берут участие как простые, так и сложные соединения поливиниловых эфиров. На практике этот процесс происходит за счет омыления поливинилацетата в спиртовой среде. Также ПВА может вступать в реакции с основаниями и кислотами, которые находятся в воде.

Существует несколько марок поливинилового спирта, они разделяются на полностью гидролизованные и частично гидролизованные. Одной из самых востребованных марок в текстильной промышленности считается 16 марка. Поливиниловый спирт 16 имеет белый цвет, производится в виде гранул. Его используют во время обработки тканей и кожи.

Свойства поливинилового спирта (ПВС) достаточно разнообразные, так как на него сильно может влиять влажность воздуха. При повышенной влажности он начинает терять плотность. При нормальных климатических показателях это вещество имеет высокую эластичность и прочность. Этот спирт способен придавать сырью склеивающие свойства.

ПВС обладает также пленкообразующими свойствами, но при этом он не способен к растворению в кислотах, щелочах и растворителях. Если на сухой порошок ПВС попадет вода, то этот материал полностью в ней растворится.

Клей на основе поливинилового спирта отличается высокой плотностью и вязкостью. Его применяют в процессе производства тары, пошива одежды. Он устойчив к бензину, маслам и кислотам.

Этот спирт участвует в процессе изготовления других полимерных соединений. С его помощью получают: поливиниловый нитрат, поливиниловый ацеталь, поливинилацетатные дисперсии.

В странах Азии ПВС участвует в производстве текстильных волокон и тканей. Если рассматривать этот материал с точки зрения универсально-

сти, то он применяется практически во всех сферах человеческой деятельности.

В сфере аграрного хозяйства его добавляют в составы к синтетическим удобрениям, они качественно улучшают состав почвы.

В металлургической сфере ПВС применяют для закалки стального металла.

Поливиниловый спирт является незаменимым компонентом в процессе производства строительных материалов. Он помогает защищать покрытие многих материалов.

Этот материал можно найти в составах парфюмерной и косметической продукции.

Раствор поливинилового спирта в составе клея, помогает склеивать различные ткани, кожу, бумагу и прочие материалы. С его помощью приклеивают бирки и этикетки.

В западных странах это вещество нашло свое применение даже в сфере живописи. С его помощью производят консервацию образцов старинных экспонатов.

Производство поливинилового спирта помогает медикам производить переливание крови, делать фиксацию при сборе образцов.

Низкомолекулярный ПВС применяют в процессе производства продуктов питания. Его вводят в составы продуктов в качестве глазирующего агента. Им обрабатывают рыбу, морепродукты, колбасные изделия.

Также стоит отметить, что его вводят в составы: глазных капель, смывок для контактных линз, строительной арматуры, упаковочных водорастворимых материалов, шампуней, гелей и бальзамов.

На данный момент этот полимер запрещено использовать в пищевой отрасли на территории Российской Федерации. В мире могут маркировать в качестве пищевой добавки E1203.

5.1.2. Поливинилацетали

Поливинилхлорид теряет свои позиции на основных рынках Европы вследствие экологических требований. Рассмотрены опасности для здоровья человека, связанные с получением и переработкой поливинилхлорида и использования изделий из него в жилых помещениях.

В связи с этим требуется замена ПВХ экологически безопасными матричными материалами, которые смогли бы устранить указанные недостатки. Альтернативными ПВХ являются поливинилацетали, которые производятся в промышленном масштабе. Они менее токсичны, при горении не выделяют вредных веществ. Физико-механические свойства поливинилацеталей сравнимы со свойствами поливинилхлорида. Поливинилацетали обладают высокой адгезией к различным материалам, хорошими пленкообразующими свойствами, что позволяет получать композиционные материалы с высокой степенью наполнения. Поливинилацетали являются более дорогими, чем поливинилхлорид, но при использовании их в составе высоконаполненной композиции себестоимость последней может быть ниже, чем на основе поливинилхлорида.

Среди производных поливинилового спирта поливинилацетали являются важнейшими техническими продуктами. Их получают обычно гидролизом поливинилацетата с последующим присоединением альдегида к образовавшемуся поливиниловому спирту. Поэтому, кроме ацетальных групп, полимер содержит ацетильные и гидроксильные группы:

При $R=H$ образуется поливинилформаль;

$R=CH_3$ – поливинилэтилаль;

$R=C_3H_7$ – поливинилбутираль.

Ацетали образуются почти со всеми альдегидами, но промышленное применение получили поливинилформаль, поливинилэтилаль, смешанный ацетальполивинилформальэтилаль и поливинилбутираль.

Физические свойства ацеталей зависят в основном от следующих основных факторов:

- степени полимеризации исходного поливинилацетата;
- соотношения гидроксильных, ацетильных и ацетальных групп в макромолекуле;
- химического строения ацетальной группы.

Чем выше степень полимеризации, тем выше температура размягчения, прочность при растяжении, относительное удлинение и морозостойкость композиции. С увеличением содержания ацетальных групп прочность при растяжении, относительное удлинение, температура размягчения уменьшаются, эластичность, диэлектрические свойства, водостойкость увеличиваются. С увеличением радикала R в ацетальной группе возрастают водостойкость, морозостойкость, эластичность и растворимость в органических растворителях. При этом снижаются температура размягчения, плотность, прочность.

Свойства ацеталей можно модифицировать, вводя в макромолекулу несколько различных ацетальных групп.

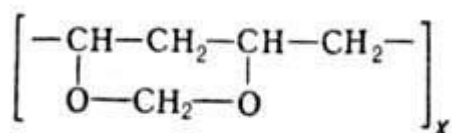
Таблица 6

Сравнительные характеристики физико-химических свойств некоторых полимеров.

Свойства	Поливинил-формаль	Поливинил-этираль	Поливинил-формаль-этираль	Поливинил-бутираль	Поливинил-хлорид	Полиэтилен ПНП	Полипропилен
Внешний вид	Порошок белого цвета					Гранулы	
Плотность, кг/м ³	1240	1150	1200	1100	1350-1430	518-930	920-930
Прочность при растяжении, МПа	60-70	55-60	45-50	28-53	40-60	17-40	30-35
Относительное удлинение, %	5-11	5-10	3-11	15-25	5-10	500-800	200-630
Ударная вязкость, кДж/м ²	15-30	10-30	15-30	60-130	2-10	>150	5-12
Теплостойкость по Мартенсу, °С	100	95	90	55	50-80	-	85-90
Температура стеклования, °С	85-65	-	-	57	78-105	-70	-10- -20
Температура текучести, °С	150-170	-	-	-	120	170	-
Водопоглощение, %	0,5-3,0	1,2	8,0	0,4-3,0	180-220 0,4-0,6	0,02	-

5.1.3. Поливинилформаль

Поливинилформаль – один из важнейших поливинилацеталей – получают путем полимераналогичного превращения поливинилового спирта - его взаимодействия с формальдегидом.



Поливинилформаль – синтетический аморфный полимер, относится к группе поливинилацеталей; продукт взаимодействия поливинилового спирта с формальдегидом; содержит винилметилальные, винилэтилальные, винилспиртовые и винилацетатные звенья; является полярным термопластом. Поливинилформаль получают ацеталированием поливинилового спирта формальдегидом в водной среде или гидролизом поливинилацетата в 60-80%-ном растворе уксусной кислоты при одновременном ацеталировании образующегося поливинилового спирта формальдегидом. Он известен также под торговыми названиями винифлекс, формвар, формадур, мовиталь F, пиолоформ F, ревилль F, ровиналь F.

Поливинилформаль – это твердое вещество, порошок белого цвета, который растворяется в уксусной кислоте, крезоле, диоксане, дихлорэтано,

фурфуроле, феноле, нитробензоле, но не растворяется в спиртах, алифатических эфирах и углеводородах; устойчив к действию разбавленных щелочей. Плотность поливинилформали при 20 °С составляет 1240 кг/м³; температура стеклования 85-95 °С; температура текучести 150-170 °С. Материал имеет более высокие значения температуры размягчения, прочности, жесткости и твердости, чем другие поливинилацетали, является хорошим диэлектриком. Поливинилформаль применяется главным образом для приготовления электроизоляционных эмальлаков для изоляции обмоточных проводов, в производстве клеев типа БФ.

Поливинилформаль может служить исходным материалом для изготовления эмальлаков. Так, поливинилформаль и резольная смола являются основой известного американского эмальлака формекс. Однако этот лак имеет ограниченную растворимость в органических растворителях. В частности, для условий эмалирования в качестве растворителя наиболее подходящим оказывается крезол, который, как указывалось выше, обладает повышенной токсичностью, и применение которого требует осуществления ряда специальных мероприятий в цехах. Уменьшения токсичности этих лаков можно достигнуть, применяя в качестве растворителя смесь крезола и сольвента и иногда в качестве разбавителя – целлозольв.

Поливинилформаль отличается наиболее высокими механическими свойствами, жесткостью и формоустойчивостью.

Поливинилформаль отличается от других ацеталей по растворимости, которая для сортов с высокой степенью замещения, является весьма ограниченной. Поливинилформали ограниченно или совсем не растворяются в обычных органических растворителях. В спиртах, ацетоне, бензоле и толуоле высокозамещенные поливинилформали не растворимы. Однако безусловно в техническом отношении высокозамещенные поливинилформали растворяются только в дихлорметане и его смесях с метанолом, меламиноформальдегидными смолами и изоцианатами.

Устойчив к действию разбавленных щелочей, выше 1500С разлагается с выделением формальдегида и воды. Поливинилформаль стабилизируют Na_2CO_3 , некоторыми аминами, мочевиной и ее производными.

В промышленности поливинилформаль получают как ацеталированием формальдегидом поливинилового спирта, растворенного в воде (при 90-95 °С), так и обработкой формальдегидом поливинилацетата, растворенного в уксусной кислоте (при 70-80 °С в присутствии H_2SO_4).

Поливинилформали представляют собой твердые порошки или гранулы.

Поливинилформаль по сравнению с другими ацеталами имеет более высокую температуру размягчения, он является наиболее жестким и твердым.

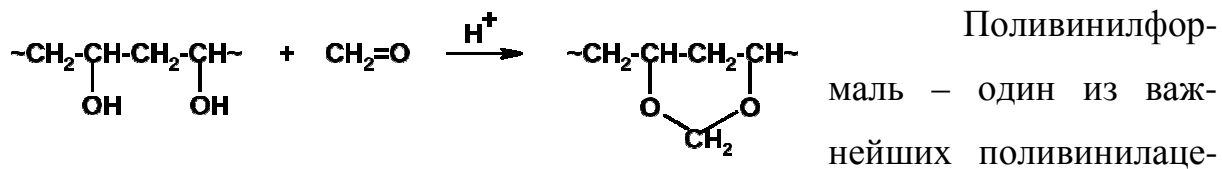
Применяют поливинилформаль главным образом для изготовления электроизоляционных лаков, стойких к действию масел, жиров, в качестве клея при изготовлении проводов и кабелей и для внутреннего покрытия пищевой жестяной тары. Поливинилформаль является основным полимером, применяемым в производстве эмалированной проволоки, и из всех производных поливинилового спирта наиболее пригоден для целей электроизоляции, т.к. пленки из поливинилформалья, модифицированного резольными смолами, обладают большой прочностью, твердостью, хорошими диэлектрическими свойствами, повышенными химической стойкостью и термостойкостью. Поливинилформаль – связующее при изготовлении магнитных лент для звуко- и видеозаписи. Поливинилформаль, модифицированный резольными феноло-формальдегидными смолами, – основа некоторых синтетических клеев. Из смесей поливинилформалья с СК, имеющих повышенную ударную вязкость (с надрезом), формуют изделия для машиностроения и электротехники. Композиции на основе поливинилформалья можно перерабатывать методами экструзии и литья под давлением.

Поливинилформаль, совмещенный с фенолоформальдегидной смолой, может использоваться в качестве клея для соединения алюминиевых сплавов с различными материалами и металла с деревом.

Лак на основе поливинилформала получил название металвин, производство и применение которого отличаются повышенной вредностью. Высокая прочность, теплостойкость, твердость, хорошие диэлектрические свойства поливинилформала, а также стойкость его пленок к истиранию сделали этот полимер ценным материалом для производства электроизоляционных покрытий и, в частности, для эмалировки и покрытия магнитных проводов в динамомашинках. Введение резольных смол (до 20 %), способных при нагревании реагировать с функциональными группами ацеталей и к переходу в неплавкое состояние, улучшает теплостойкость поливинилформала, повышает его нерастворимость и прочность к истиранию. Применение формала для эмалировки проводов позволяет уменьшить объем и вес электромоторов и повысить их эффективность. По сравнению с обычными составами, применяемыми для эмалировки и изоляции магнитных проводов, формаль имеет преимущества в большей стойкости к горячим растворителям, в более высокой гибкости и прочности к истиранию. Это приводит к лучшей сохранности изоляции при намотке, хранении и применении проволоки. Изоляция из формала отличается также более высокими диэлектрическими свойствами, которые сравнительно мало меняются в широком температурном интервале.

Так, поливинилформаль дает возможность получать лаки, покрытия из которых обладают высокими электроизоляционными свойствами, термостойкостью и износостойкостью.

5.2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ



– получают путем полимераналогичного превращения поливинилового спирта – его взаимодействия с формальдегидом:

5.2.1. Оборудование и реактивы

Оборудование: трехгорлая колба, снабженная мешалкой (не меньше чем на 250 мл); термометр; воронка Бюхнера, колба Бюнзена, обратный холодильник, чашка Петри, стакан (емкостью 50 мл), водяная баня.

Реактивы:

- для водной среды – поливиниловый спирт, вода дистиллированная, соляная кислота ($\rho = 1,19$), формалин, нитрат серебра (1 %-й раствор);
- для спиртовой среды – поливиниловый спирт, этиловый спирт, серная кислота ($\rho = 1,84$), формалин, хлорид бария (10 %-й раствор).

5.2.2. Порядок выполнения работы

Ход работы:

В водной среде. В реакционную колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой с глицириновым затвором, наливают 120 г воды, нагревают ее до температуры 70 – 80 °С и при перемешивании порциями (по мере растворения) добавляют поливиниловый спирт (10 г). В полученный раствор при температуре 60 °С загружают формалин (его количество должно соответствовать содержанию 9,2 г формальдегида), а затем соляную кислоту (4 % от суммарной загрузки). Реакцию проводят при интенсивном перемешивании по следующему режиму:

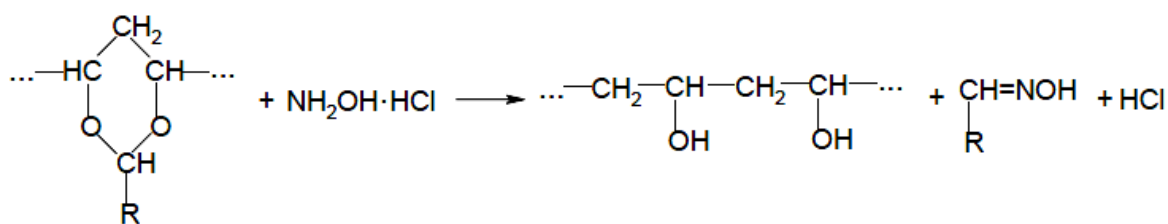
Температура, °С	60	от 60 до 75	от 75 до 90	90
-----------------	----	-------------	-------------	----

Время, ч	2	2	1,5	1
----------	---	---	-----	---

Ацеталь отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают в колбе теплой водой при перемешивании до отсутствия ионов хлора (проба с AgNO_3) и альдегида. Полимер подсушивают на воздухе и затем сушат до постоянной массы при температуре $40 - 50\text{ }^\circ\text{C}$ в вакуум-шкафу.

В спиртовой среде. В реакционную колбу помещают этиловый спирт (45 г), формалин (его количество должно соответствовать содержанию 4,1 г формальдегида), катализатор – 0,15 г серной кислоты и при перемешивании добавляют поливиниловый спирт (10 г). Суспензию перемешивают в течение 5 мин, после чего постепенно нагревают на водяной бане до температуры $70 - 75\text{ }^\circ\text{C}$ и проводят ацетилирование при этой температуре до образования прозрачного раствора. Из охлажденного раствора поливинилформаль осаждают при перемешивании в воду и промывают до отсутствия ионов SO_4^{2-} (проба с BaCl_2) и альдегида. Полимер подсушивают на воздухе и затем сушат при температуре $50\text{ }^\circ\text{C}$ в вакуум-шкафу.

Определение ацетальных групп. Метод основан на взаимодействии солянокислого гидроксилamina и ацеталей с последующим титрованием выделяющейся HCl щелочью. По количеству расходуемой щелочи рассчитывают содержание ацетальных групп или винилацетальных звеньев:



Ход определения. Навеску (1,5–2,0 г) измельченного и высушенного поливинилацетала, взвешенного с точностью до 0,0002 г, помещают в колбу, приливают 50 мл спирта и нагревают на водяной бане с обратным холодильником до растворения или сильного набухания полимера. Если анализируемый полимер не растворяется в спирте, то в качестве растворителя

применяют водноспиртовую смесь. Оптимальное соотношение спирта и воды в смеси подбирают опытным путем. Затем добавляют 25 мл 1 н раствора (спиртового или полного) солянокислого гидроксилamina и смесь нагревают с обратным холодильником при легком кипении 1 – 1,5 ч. Для растворения осадка поливинилового спирта через верх холодильника в колбу наливают около 100 мл воды, содержимое колбы перемешивают и снова нагревают до растворения поливинилового спирта (10 – 15 мин).

Раствор охлаждают и титруют щелочью (0,5 н раствор) в присутствии 4 – 5 капель бромфенолового синего до перехода желтой окраски в серую.

Параллельно ставят контрольный опыт. Анализируют две навески. Из полученных результатов принимают среднее значение. Предварительно определяют кислотное число поливинилацетата и вносят соответствующую поправку.

Содержание ацетальных групп X , %, рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2 - V_3) \cdot f \cdot K \cdot 100}{g},$$

где V_1 – объем 0,5 н раствора NaOH, израсходованного на титрование контрольной пробы, мл; V_2 – объем 0,5 н раствора NaOH, израсходованного на титрование анализируемой пробы, мл; V_3 – поправка на кислотность ацетата, мл; f – поправочный коэффициент 0,5 н раствора NaOH; g – навеска ацетата, г; K – количество ацетальных групп, соответствующее 1 мл точно 0,5 н раствора NaOH, г ($K=0,5 M/1000$, где M – молекулярная масса ацетальной группы $-O-CHR-O-$).

Расчет состава поливинилацетатов. В макромолекулах поливинилацетатов кроме винилацетальных звеньев содержатся звенья винилового спирта. Для расчета состава поливинилацетатов достаточно определить содержание звеньев двух типов, а содержание звеньев третьего типа найти

по их разности. При этом следует учесть, что ацетальное звено связывает два элементарных звена цепи, поэтому при расчете числа молей ацетала, приходящихся на одно элементарное звено, массовое содержание ацетальных звеньев необходимо разделить на половину молекулярной массы ацетала.

Рассчитайте мольный состав поливинилацетала:

$$A = \frac{\frac{m}{2}x \cdot 100\%}{M}, \quad B = \frac{17y \cdot 100\%}{M}, \quad C = \frac{59(100 - x - y) \cdot 100\%}{M},$$

где А, В, С — содержание в макромолекулах ацетальных, гидроксильных и ацетатных групп соответственно, % (масс.); m — молекулярная масса ацетальной группы; M — молекулярная масса цепи поливинилацетала, состоящей из 100 элементарных звеньев:

$$M = 27 \cdot 100 + m \frac{x}{2} + 17y + 59(100 - x - y) = 8600 + \left(\frac{m}{2} - 59 \right) x - 42y$$

Напишите схему реакции получения поливинилформала, охарактеризуйте состав полученного сополимера и сравните растворимость поливинилового спирта и поливинилформала.

5.3. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие виды химических превращений бывают?
2. В чем сущность полимераналогичных превращений?
3. Внутримолекулярные превращения поливинилового спирта и полиакрилонитрила приводит к получению каких полимеров?
4. В каких случаях в технике используются полимераналогичные превращения?

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Энциклопедия полимеров. – М.: Советская энциклопедия. 1972, 3-й том.– 967 с.
2. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. – М.: Мир. 1974 .– 616 с.
Химические превращения полимеров. Под ред. Е. Феттеса. - М.: Мир, 1967, в 2-х т.
3. Радченко С.С. Химические превращения и стабильность полимеров: Учеб. пособие/ ВолгГТУ, Волгоград, 1996.-100 с.
4. Николаев А.Ф., Крыжановский и др. Технология полимерных материалов. С-Пб. «Профессия», 2008.- 534 с.

Электронное учебное издание

Виктор Федорович Каблов
Оксана Михайловна Новопольцева
Наталья Александровна Соколова
Владимир Григорьевич Кочетков

ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

Учебно-методическое пособие

Электронное издание сетевого распространения

Темплан 2017 г. Поз. № 3В.

Подписано к использованию 26.12.2017. Формат 60x84 1/16. Бумага газетная.

Гарнитура Times. Печать офсетная. Усл. печ. л. 5,25.

Тираж 30 экз.

Волгоградский государственный технический университет.
400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, корп. 1.

ВПИ (филиал) ВолгГТУ.
404121, г. Волжский, ул. Энгельса, 42а.