

Крекалева Т.В., Кейбал Н.А.

**Лабораторный практикум по дисциплине  
«Введение в химическую технологию  
полимеров»**

**Волжский**

**2022**

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

Крекалева Т.В., Кейбал Н.А.

Лабораторный практикум по дисциплине «Введение  
в химическую технологию полимеров»

*Электронное учебное пособие*



2022

УДК 678.7(07)  
ББК 24.7я73  
К 794

Рецензенты:  
начальник лаборатории химической обработки труб и материалов  
АО «Волжский трубный завод», к.т.н.  
*Морозова М.С.*;  
Генеральный директор ООО «Комед»  
*Володин Д.С.*

Издается по решению редакционно-издательского совета  
Волгоградского государственного технического университета

Крекалева, Т.В.

Лабораторный практикум по дисциплине «Введение в химическую технологию полимеров» [Электронный ресурс] : учебное пособие / Т.В. Крекалева, Н.А. Кейбал ; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, ВПИ (филиал) ФГБОУ ВО ВолгГТУ. – Электрон. текстовые дан. (1 файл: 2,3 МБ). – Волжский, 2022. – Режим доступа: <http://lib.volpi.ru>. – Загл. с титул. экрана.

ISBN 978-5-9948-4421-2

В учебном пособии представлено описание полимеризационных и поликонденсационных способов синтеза полимеров. Представлены методические указания по выполнению лабораторных работ по химическим реакциям полимеров, экспериментальному исследованию качественного и количественного анализа полимеров.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлению бакалавриата 18.03.01 – «Химическая технология» и магистров по направлению 18.04.01 – «Химическая технология».

Илл. 2, табл. 5, библиограф.: 17 назв.

ISBN 978-5-9948-4421-2

© Волгоградский государственный  
технический университет, 2022  
© Волжский политехнический  
институт, 2022

## Содержание

|  |    |
|--|----|
| Введение   | 4  |
| 1 ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  | 6  |
| 1.1 Основные закономерности реакций цепной полимеризации   | 9  |
| 1.1.1 Радикальная полимеризация  | 10 |
| 1.1.2 Факторы, влияющие на процесс радикальной полимеризации   | 17 |
| 1.2 Ионная полимеризация   | 20 |
| 1.2.1 Катионная полимеризация  | 21 |
| 1.2.2 Анионная полимеризация   | 23 |
| 1.2.3 Ионно-координационная полимеризация  | 24 |
| 1.3 Способы проведения полимеризации   | 30 |
| 2 ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ  | 42 |
| 2.1 Разновидности поликонденсации  | 43 |
| 2.2 Основные отличия поликонденсации от полимеризации  | 45 |
| 2.3 Способы проведения поликонденсации   | 47 |
| 3 ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ ХИМИЧЕСКИМ ПРЕВРАЩЕНИЕМ  | 54 |
| 4 ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ   | 60 |
| Лабораторная работа № 1 Привитая сополимеризация стирола с фтор-каучуком СКФ-26                        | 60 |
| Лабораторная работа №2 Получение полиакриламида методом раствор-ной полимеризации                      | 61 |
| Лабораторная работа № 3 Получение сополимера акрилонитрила ви-ниацетатом                               | 63 |
| Лабораторная работа №4 Получение полиуретана из полиэтиленгли-кольадипината и гексаметилендиизоцианата | 64 |
| Лабораторная работа №5 Получение и насыщенного сложного поли-эфира из фталевого ангидрида и глицерина  | 66 |
| Лабораторная работа №6 Получение сложного полиэфира из этиленг-ликоля и адипиновой кислоты             | 69 |
| Лабораторная работа №7 Получение твердого тиокола  | 72 |
| Лабораторная работа №8 Гидрохлорирование изопренового каучука СКИ-3                                    | 74 |
| Список использованных источников   | 77 |

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время практически нет ни одной области народного хозяйства, где не используются полимерные материалы. Расширяется их ассортимент и номенклатура. Из них получают самые разнообразные изделия от мелких деталей до крупногабаритных, работающих в различных условиях. Благодаря ценным свойствам полимеры применяются в машиностроении, текстильной промышленности, сельском хозяйстве и медицине, автомобиле- и судостроении, в быту (текстильные и кожаные изделия, посуда, клей и лаки, украшения и другие предметы).

Химическая технология полимеров включает совокупность теоретических знаний, умений и навыков, относящихся к синтезу особого класса органических веществ – высокомолекулярных соединений. Основные свойства полимеров формируются в процессе их синтеза и определяются как элементарным составом и структурой образующихся макромолекул, так и технологией их получения.

Полимеры структурно отличаются от низкомолекулярных соединений. Макромолекулы полимеров состоят из многократно повторяющихся элементарных звеньев, соединенных между собой химическими связями, и имеют продольные размеры, значительно превышающие поперечные. Процесс образования макромолекул имеет статистический характер. Вследствие этого полимер является смесью макромолекул разной длины и структуры и может быть охарактеризован параметрами распределения этой смеси, которые зависят от условий его синтеза. Эти особенности полимеров обуславливают их специфические физико-химические и физико-технические свойства и технологию синтеза. Все высокомолекулярные соединения (полимеры) разделяются на полимеризационные и поликонденсационные по типу реакций, лежащих в основе их синтеза, и полимеры, полученные химическим превращением (модификацией) олигомеров и полимеров.

Учебно-методическое пособие предназначено для углубления и закрепления

знаний в области получения полимеров, а также является руководством к лабораторным занятиям по основным теоретическим курсам для студентов, обучающихся по программе бакалавриата и магистратуры по направлениям подготовки 18.03.01 и 18.04.01 «Химическая технология». Основной задачей лабораторного практикума по химической технологии полимеров является закрепление у студентов теоретических знаний по изучаемому курсу и приобретение навыков экспериментальной работы в целях углубления практической подготовки будущих специалистов в области высокомолекулярных соединений.

## 1 ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Полимеры представляют собой высокомолекулярные соединения, молекулы которых (макромолекулы) построены из большого числа повторяющихся звеньев (мономеры), соединенных друг с другом химическими связями. Наличие двух типов связей – химических (прочные связи вдоль основной цепи) и физических (слабые связи между цепями) придает полимерам специфические физико-механические свойства: высокую упругость, эластичность, способность к пленко- и волокнообразованию и др.

Вещества, из которых образуется полимер, называют *мономерами* (моно – один). Число мономерных звеньев в одной макромолекуле – степень полимеризации – определяет молекулярную массу полимера. Молекулы с небольшой степенью полимеризации (от 10 до 100) называются *олигомерами*. Они имеют молекулярную массу от 500 до 5000 и занимают по свойствам промежуточное положение между низкомолекулярными соединениями и полимерами. Степень полимеризации полимеров больше ста, максимальное количество звеньев при этом теоретически не ограничено. Однако для большинства полимеров реальная величина находится в интервале от 1000 до 100 000. Молекулярная масса таких молекул лежит в пределах  $10^4$ - $10^6$ , и их называют *высокополимерами*. Вследствие особенностей процессов синтеза полимеров практически невозможно получить совершенно одинаковые по размеру макромолекулы, поэтому полимеры являются полидисперсными, т.е. неоднородными по молекулярной массе.

Основными способами получения полимеров являются полимеризация, поликонденсация и химические превращения полимеров.

Реакции синтеза ВМС по способу формирования цепи макромолекулы можно разделить на две группы: цепные и ступенчатые.

*Цепными* называются такие реакции, в которых молекулы мономера присоединяются к активному центру, образующемуся на конце растущей цепи и

сохраняющемся в течение всего процесса. К цепным реакциям относят полимеризационные процессы, в которые вступают мономеры, содержащие кратные связи или неустойчивые циклы.

*Ступенчатыми* называются такие реакции, в которых молекулы мономеров присоединяются в результате взаимодействия функциональных групп, образуя устойчивые промежуточные продукты, способные к дальнейшему присоединению, т.к. на концах они содержат те же реакционноспособные функциональные группы. По ступенчатому механизму протекают реакции *ступенчатой полимеризации* (полиприсоединения) и *поликонденсации*.

### ***Классификация процессов полимеризации***

Полимеризация – процесс получения высокомолекулярных соединений путем многократного присоединения молекул низкомолекулярного вещества (мономера) к активному центру растущей цепи.

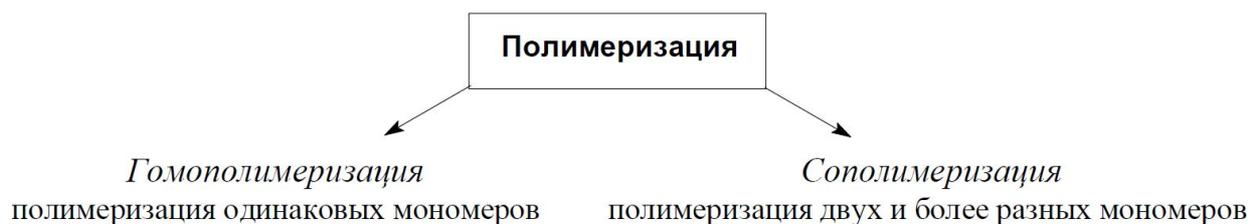
В основу классификации полимеризации могут быть положены различные признаки.

#### ***– Природа активного центра и механизм процесса***



По химической природе активных центров, участвующих в образовании молекулярных цепей, различают радикальную полимеризацию, где функцию активных центров выполняют свободные радикалы, и ионную полимеризацию, протекающую через стадию образования ионов. В зависимости от знака образующегося иона различают катионную и анионную полимеризации.

#### ***– Число типов молекул мономеров***

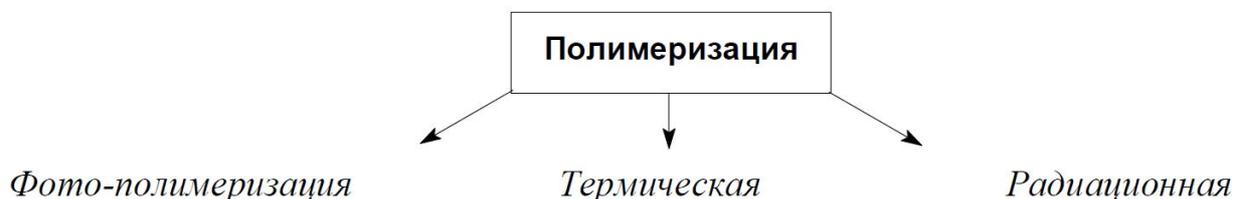


Процесс сополимеризации может протекать по радикальному и ионному механизму. Закономерности сополимеризации значительно сложнее, чем гомополимеризации, т.к. практически нельзя найти два мономера, которые обладали бы одинаковой реакционной способностью по отношению к инициаторам или катализаторам полимеризации.

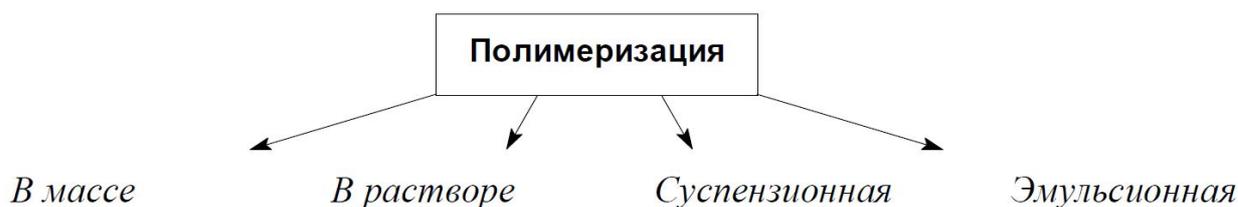
– ***Фазовое состояние мономеров***



– ***Способ инициирования***



– ***Способ проведения полимеризации***

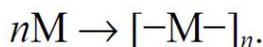


Также в основу классификации могут быть положены структурные особенности полученного полимера (стереорегулярная полимеризация – полимеризация с образованием полимеров с упорядоченной пространственной структурой), технологические особенности полимеризации (полимеризация при высоком давлении и др.), химическая природа мономеров (полимеризация олефинов и др.).

## 1.1 Основные закономерности реакций цепной полимеризации

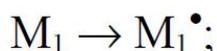
*Полимеризацией* называется процесс соединения большого числа молекул мономера, протекающий за счет разрыва кратных связей или неустойчивых циклов и не сопровождающийся выделением низкомолекулярных веществ.

В общем виде реакцию полимеризации можно представить схемой

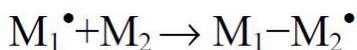


Согласно теории цепных реакций, созданной Н. Н. Семеновым, полимеризация состоит из трех основных стадий:

1) *иницирование молекул мономера*. Она заключается в превращении какой-то части молекул мономера в активные центры:



2) *рост цепи*. Происходит быстрое присоединение молекул мономера к активным центрам, причем после каждого акта присоединения снова возникает активный центр:



Последовательность элементарных реакций в таком процессе называют *кинетической цепью*. Длина кинетической цепи равна числу последовательных актов присоединения молекул мономера к одному активному центру;

3) *обрыв цепи*. На этой стадии происходит прекращение роста цепи и образуется материальная цепь, не способная к дальнейшему присоединению молекул мономера:



Основными закономерностями цепной полимеризации являются:

- необратимость процесса;
- в полимеризацию вступают мономеры винилового ( $CH_2=CHX$ ) и диенового ряда ( $CH_2=CH-CH=CH_2$ ), а также соединения, в молекулах которых двойная связь находится между углеродным и любым другим атомом ( $H_2C=O$ );

- между элементарными звеньями образуются  $\sigma$ -связи;
- химический состав элементарного звена идентичен молекуле мономера;
- различная длина образующихся макромолекул, т.е. *полидисперсность*;
- в полимеризацию могут вступать одинаковые молекулы мономера, такую полимеризацию называют *гомополимеризацией*. Если в реакцию вступают две и более различных молекул мономера, то полимеризацию называют *гетерополимеризацией (или сополимеризацией)*.

### 1.1.1 Радикальная полимеризация

Радикальной называется полимеризация, при которой образование полимера осуществляется по свободнорадикальному механизму с последовательным присоединением молекул мономера к растущему макрорадикалу. В настоящее время на этот метод синтеза приходится около 3/4 общего мирового выпуска полимеров. К числу мономеров, вступающих в радикальную полимеризацию, относятся: этилен, винилхлорид, винилиденхлорид, винилацетат, тетрафторэтилен, акрилонитрил, метакрилонитрил, метилакрилат, стирол, бутadiен, хлоропрен и другие мономеры.

Широкое применение этого метода в промышленности обусловлено следующими причинами:

- малой чувствительностью к примесям и среде, характерным для ионной полимеризации;
- избирательностью некоторых мономеров, т.е. их способностью полимеризоваться под действием свободных радикалов (винилхлорид, винилацетат).

В полимеризацию вступают вещества, содержащие кратные связи либо способные раскрывать циклические группировки (оксиды олефинов, простые и сложные эфиры, циклосилоксаны и др.).

Под действием свободных радикалов полимеризуются мономеры следующей структуры:  $\text{CH}_2=\text{CHX}$  (где X: H, галогены, COOH, COOR, CN, OCOR, CONH<sub>2</sub>,

$C_6H_5$ ),  $CH_2=CX_2$  (где X: галоген, полярная группа),  $CH_2=CXY$  и др., Y – другая полярная группа.

Способность к полимеризации зависит от расположения двойных связей, а также от характера, расположения и числа заместителей. Усиливает склонность к полимеризации и присутствие при атоме с кратной связью заместителя, который вызывает поляризацию этой связи.

Радикальная полимеризация включает несколько элементарных химических стадий:

- инициирование;
- рост цепи;
- обрыв цепи;
- ограничение роста цепи (передача цепи).

*Инициирование* состоит в создании в реакционной системе активных центров – свободных радикалов, способных начинать рост молекулярной цепи.

Этот процесс протекает сравнительно медленно и требует затрат значительного количества энергии. Время, необходимое для зарождения цепи, называется индукционным периодом.

***Способы инициирования радикальной полимеризации.*** Свободные радикалы в полимеризующейся системе могут образовываться различными способами: под влиянием температуры, света, радиационного излучения, а также при введении инициаторов полимеризации. В зависимости от способа образования свободных радикалов различают термическую, фотохимическую, радиационную и химически иницированную полимеризацию.

При *термическом* инициировании свободные радикалы образуются из мономеров под действием высокой температуры (70-100 °C). Однако в чистом виде термическая полимеризация наблюдается крайне редко, т.к. ничтожные примеси кислорода и некоторых других веществ могут играть роль инициаторов или ингибиторов и исказить «чисто термический» характер реакции. В настоящее время доказано наличие чисто термической полимеризации только для стирола и

метилметакрилата, образующих стабилизированный бирадикал в результате разрыва связей при столкновении двух молекул мономера. В остальных случаях образование бирадикала маловероятно, т.к. подобные бирадикалы быстро циклизуются или вступают в другие внутримолекулярные реакции.

*Фотохимическое* инициирование радикальной полимеризации основано на образовании свободных радикалов при поглощении квантов определенной длины волны молекулами мономера либо специально введенными фотоинициаторами и фотосенсибилизаторами. Возбужденная таким образом молекула мономера взаимодействует при соударении со второй молекулой с расщеплением на свободные радикалы.

Фотоинициаторами могут быть пероксиды, карбонилсодержащие соединения, азонитрилы и др. Под действием УФ-облучения они образуют те же свободные радикалы, что и при их термическом разложении.

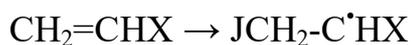
*Радиационная полимеризация* протекает при действии на мономер  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -излучений.

Термическое, фото- и радиационное инициирование на практике применяются редко, т.к. не обеспечивают нужной скорости полимеризации либо сопровождаются протеканием побочных процессов (деструкцией, образованием циклических соединений или разветвленных цепей).

В промышленности наиболее широко применяется метод *химического инициирования*, при котором в систему вводятся свободные радикалы извне или в виде соединений (инициаторов), способных в условиях реакции легко распадаться на свободные радикалы. При введении в реакционную смесь свободных радикалов извне полимеризация начинается сразу со стадии роста цепи, минуя стадию образования активных центров. При введении в реакционную среду инициаторов образование активного центра идет в две стадии, которые можно представить схемами:

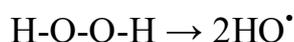
распад молекулы инициатора на радикалы  $J_2 \rightarrow 2J^\cdot$ ;

возбуждение молекулы мономера, превращение его в свободный радикал  $J$



Радикалы, образовавшиеся при распаде инициатора, не все взаимодействуют с молекулами мономера и инициируют реакцию. Часть из них, сталкиваясь друг с другом, дезактивируется. Отношение количества радикалов, присоединившихся к молекулам мономера, к общему количеству образовавшихся радикалов называется эффективностью инициирования. Количество вводимого инициатора невелико и составляет 0,1-1 % от массы мономера.

В их молекулах содержатся неустойчивые химические связи (O-O, N-N, N-O, S-S, C-S, N-S и др.), которые для разрыва требуют гораздо меньше затрат энергии, чем на образование свободного радикала при непосредственной активации молекулы мономера. Поэтому введение инициатора резко повышает скорость образования активных центров, а соответственно и суммарную скорость полимеризации при небольшой энергии активации (125-146 кДж/моль). Наиболее широкое применение в качестве инициаторов находят пероксиды и гидропероксиды, распадающиеся в условиях реакции по связи -O-O-. Например, пероксид водорода распадается в условиях реакции (50 °C) по схеме



Пероксид бензоила распадается с образованием радикалов  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^{\bullet}$ , которые могут частично распадаться с отщеплением  $\text{CO}_2$  (см. таблицу 1).

Таблица 1 – Примеры распада инициаторов

|                                    |  |
|------------------------------------|--|
| Гидропероксид                      | $\text{ROOH} \rightarrow \text{RO}^{\bullet} + \text{HO}^{\bullet}$  |
| Персульфат калия                   | $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 \rightarrow 2\text{K}^+ + 2\text{SO}_4^{\bullet-}$   |
| Динитрил азодиизomásлянной кислоты | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{CN} \qquad \qquad \qquad \text{CN} \end{array}$ |
| Пероксид бензоила                  | $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO-OOCC}_6\text{H}_5 \rightarrow$ $\rightarrow 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^{\bullet} \rightarrow 2\text{C}_6\text{H}_5^{\bullet} + 2\text{CO}_2$   |
| Редокс-система                     | $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{OH}^{\bullet}$   |

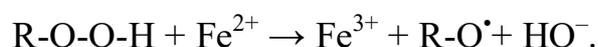
При применении в качестве инициаторов азо- и диазосоединений (наиболее

распространенными являются динитрилазоизомасляной кислоты и диазоаминобензол) выделяется  $N_2$  и образуется соответствующий радикал.

Инициатор выбирают исходя из требуемой скорости образования радикалов. Так, редокс-системы применяют при комнатной или пониженной температуре, персульфаты – при 40-70 °С, диазосоединения – при 50-70 °С, пероксид бензоила – при 80-95 °С. При выборе инициатора учитывают его растворимость в требуемом растворителе. Водорастворимые инициаторы: пероксид водорода, персульфаты, редокс-системы. В органических растворителях растворяются пероксид бензоила, азоинициаторы.

При радикальной полимеризации часто используют *окислительно-восстановительное инициирование*. В этом случае в систему вместе с инициатором вводят восстановитель (промотор). В качестве восстановителей применяют соли двухвалентного железа и других металлов, сульфиты, тиосульфаты, ароматические амины.

В результате окислительно-восстановительной реакции образуются свободные радикалы, иницирующие полимеризацию:



Энергия активации разложения инициатора в присутствии восстановителя очень низкая, она составляет 50-80 кДж/моль (вместо 146 кДж/моль при термическом разложении). Это позволяет проводить полимеризацию с достаточно высокой скоростью при более низких температурах и исключить протекание побочных реакций.

**Рост цепи.** Реакция роста цепи состоит в последовательном присоединении мономера к свободному радикалу и превращении растущей цепи после каждого акта присоединения снова в свободный радикал. Это объясняется тем, что в результате реакции взаимодействия свободного радикала с молекулой мономера происходит гомолитический разрыв  $\pi$ -связи в молекуле мономера и образуется новая  $\sigma$ -связь между мономерными звеньями, а неспаренный электрон локализуется на концевом атоме углерода присоединившегося мономера, поэтому

такая растущая цепь сама становится радикалом.

Энергия активации реакции роста цепи меньше энергии активации разложения инициатора и составляет 20-40 кДж/моль. Поэтому рост цепи протекает с большой скоростью, что способствует быстрому увеличению молекулярной массы макрорадикала.

**Обрыв цепи.** Конец роста цепи связан с исчезновением неспаренного электрона у последнего звена. Различают *кинетический обрыв*, приводящий к гибели активных центров, и *реакции ограничения роста цепи*, когда активные центры полностью не исчезают.

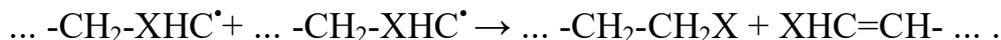
*Кинетический обрыв*, как правило, является результатом взаимодействия двух радикалов при их столкновении и осуществляется реакцией рекомбинации, реакцией диспропорционирования, на остатках неизрасходованного инициатора и с помощью ингибиторов.

*Рекомбинация* заключается во взаимном насыщении двух одинаковых или различных макрорадикалов:

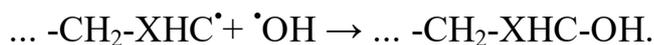


Энергия активации реакции рекомбинации близка к нулю и может произойти на любой стадии роста цепи, что приводит к образованию молекул разной молекулярной массы (полидисперсности). В результате реакций рекомбинации образуются молекулы большой молекулярной массы, но при этом нарушается регулярность цепи.

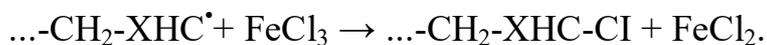
*Диспропорционирование* осуществляется за счет передачи протона от одного макрорадикала к другому при их столкновении. Энергия активации этой реакции несколько больше, чем при рекомбинации и составляет 10-20 кДж/моль. В результате образуются две макромолекулы, одна из которых имеет на конце кратную связь, но при этом не нарушается регулярность цепи:



Обрыв цепи может произойти при столкновении макрорадикала с остатками непрореагировавшего инициатора:



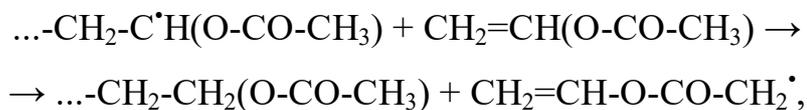
Для получения полимеров более регулярной структуры и желаемой молекулярной массы часто используют ингибиторы. *Ингибиторы* – это вещества, молекулы которых насыщают свободные радикалы, а сами превращаются в малоактивные радикалы, не способные в дальнейшем инициировать полимеризацию. Ингибиторами могут быть многоатомные фенолы (гидрохинон, пирокатехин), ароматические амины и нитросоединения, молекулярный кислород, сера, йод, соединения металлов с переменной валентностью. Например, ингибирование солями металлов с переменной валентностью сводится к передаче электрона:

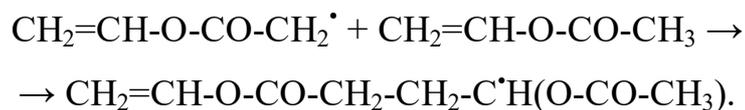


Ингибиторы также широко используются для предотвращения преждевременной полимеризации мономеров при их хранении и транспортировании.

**Ограничение роста цепи** осуществляется с помощью реакций передачи цепи. Их сущность состоит в том, что растущий макрорадикал отрывает атом или группу атомов от каких-либо молекул, присутствующих в реакционной системе (передатчиков цепи). В результате макрорадикалы превращаются в валентно-насыщенные молекулы, а из молекул-передатчиков образуются радикалы, способные начать рост новой кинетической цепи. Реакции передачи цепи могут осуществляться различными способами.

1) *Передача цепи через молекулу полимеризующегося мономера.* Макрорадикал, вместо того, чтобы присоединиться по месту двойной связи молекулы мономера, отрывает от него атом с неспаренным электроном, насыщая свою свободную валентность, и превращает молекулу мономера в активный центр (мономерный радикал). Последний может реагировать с другой молекулой мономера, начиная рост новой кинетической цепи:

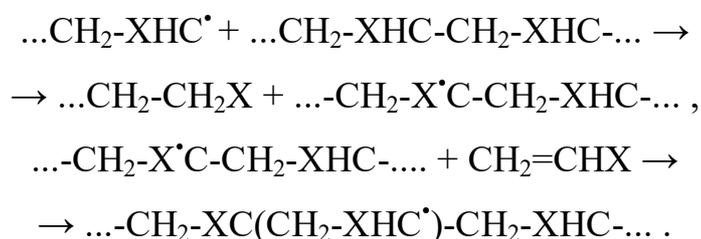




2) *Передача цепи через молекулу растворителя.* Взаимодействие растущего радикала с молекулой растворителя приводит к прекращению роста цепи, т.е. снижает молекулярную массу образующегося полимера. Это явление широко используется при синтезе полимеров для регулирования молекулярной массы. Вещества, через которые осуществляется передача цепи и регулируется средняя молекулярная масса полимера, называются *регуляторами*. В качестве регуляторов применяют четыреххлористый углерод, тиолы, тиогликолевую кислоту и др.



3) *Передача цепи через полимерные молекулы.* Передача цепи может осуществляться через полимерные молекулы, успевшие уже образоваться в реакционной системе. Растущий радикал насыщает свою валентность путем отрыва протона от полимерной молекулы, превращая ее в полимерный радикал, который присоединяет молекулы мономера, образуя в итоге разветвленную макромолекулу. Например:



Таким образом, передача цепи через полимер служит одним из источников возникновения разветвлений в полимерных цепях. Реакции обрыва и передачи цепи называются реакциями ограничения роста цепи. В результате передачи цепи снижается молекулярная масса полимера. Поэтому передача цепи используется для регулирования молекулярной массы полимера.

### 1.1.2 Факторы, влияющие на процесс радикальной полимеризации

#### *Влияние температуры и давления на радикальную полимеризацию*

Известно, что повышение температуры приводит к увеличению констант

скоростей всех элементарных стадий процесса полимеризации, оказывает существенное влияние на стадию инициирования, поскольку ее энергия активации является наибольшей по сравнению с другими стадиями. Так, суммарная энергия активации процесса полимеризации определяется энергией активации стадии инициирования ( $E_{инн}$ ), роста ( $E_p$ ) и обрыва ( $E_o$ ):

$$E_a = 1/2 E_{инн} + (E_p - 1/2 E_o).$$

При полимеризации виниловых мономеров

$$E_p = 16-25 \text{ кДж/моль},$$

$$E_o = 5-14 \text{ кДж/моль}, \text{ следовательно,}$$

$$E_p - 1/2 E_o = 10-23 \text{ кДж/моль},$$

$$\text{тогда как } E_{инн} = 80-120 \text{ кДж/моль}.$$

Отсюда следует, что повышение скорости полимеризации обусловлено главным образом возрастанием скорости инициирования. Поскольку последнее приводит к увеличению стационарной концентрации радикалов, это вызывает уменьшение длины кинетической цепи и, следовательно, материальной цепи.

Повышение  $V_{инн}$  приводит к росту скорости образования активных центров и, как следствие, к возрастанию скорости роста цепи в соответствии с уравнением

$$V_p = k_p [R_n^\bullet] [M].$$

Одновременно с температурой растет и скорость обрыва цепи в соответствии с уравнением

$$V_o = k_o [R_n^\bullet]^2.$$

Поскольку концентрация активных центров входит в уравнение скорости роста цепи в первой степени, а в уравнение скорости обрыва цепи – в квадрате, это означает, что с повышением температуры скорость обрыва возрастает в большей степени, чем скорость роста. Следовательно, с повышением температуры скорость полимеризации возрастает, а молекулярная масса полимера уменьшается.

Давление, как правило, увеличивает скорость и степень полимеризации. Так, увеличение давления в 1000 раз по сравнению с атмосферным приводит к

возрастанию скорости инициированной полимеризации, например, стирола на порядок, а степени полимеризации – в два раза. Это явление связано со значительной разницей молярных объемов мономера и полимера. При превращении мономера в полимер объем системы уменьшается на 20-25 % вследствие возникновения новых химических связей. Поэтому в соответствии с принципом Ле Шателье давление увеличивает скорость реакции, приводящей к уменьшению объема системы (реакции роста).

**Влияние концентрации инициатора.** Зависимость скорости полимеризации и молекулярной массы полимера от концентрации инициатора определяется «правилом квадратного корня». Чем больше концентрация инициатора, тем выше скорость полимеризации, но ниже молекулярная масса образующегося полимера.

**Влияние концентрации мономера.** С увеличением концентрации мономера повышается скорость полимеризации и увеличивается средняя степень полимеризации.

**Зависимость скорости полимеризации от времени. Гель-эффект.** При полимеризации мономеров вязкость системы изменяется на много порядков. Когда она возрастает на 4-5 порядков, что означает 15-25 % превращения, скорость полимеризации многих мономеров самопроизвольно увеличивается. Этот эффект получил название гель-эффекта. *Гель-эффект (эффект Тромсдорфа)* – это явление самопроизвольного увеличения скорости свободнорадикальной полимеризации при достижении определенной степени конверсии. Обычно он проявляется при полимеризации мономера в массе или в виде концентрированного раствора и особенно характерен для полимеризации метилметакрилата.

Степень превращения, при которой проявляется гель-эффект, и величина его зависят от природы мономера, температуры, наличия растворителей. Все эти факторы уменьшают вязкость системы, и поэтому гель-эффект уменьшается, или он совсем не проявляется, если реакция проводится в растворе.

## 1.2 Ионная полимеризация

Ионной полимеризацией называется процесс синтеза полимеров, при котором активными центрами, возбуждающими цепную реакцию, являются ионы. Вещества, инициирующие полимеризацию мономеров по ионному механизму, называются *катализаторами*. Ионная полимеризация, как и радикальная, является разновидностью *цепной* полимеризации, поэтому механизмы ионной полимеризации, как и радикальной, включают стадии *инициирования, роста и обрыва цепей*. Однако ионная полимеризация имеет ряд специфических особенностей, отличающих ее от радикальной.

Эти особенности можно свести к следующим:

1) Для инициирования процессов ионной полимеризации используют не инициаторы, а катализаторы. Разница между ними в том, что фрагменты инициатора входят в состав полимера (в виде концевых групп), а катализатор не входит в состав продукта реакции.

2) Энергия активации процессов ионной полимеризации во многих случаях заметно ниже, чем радикальных процессов, что позволяет проводить эти процессы при обычных и даже минусовых температурах (от минус 50 °С до минус 70 °С). Активные центры при ионной полимеризации обычно имеют структуру ионных пар, состоящих из карбокатиона или карбаниона и противоиона, образуемого катализатором. Реакционная способность активных центров при ионной полимеризации в отличие от радикальной полимеризации в большей степени зависит от свойств реакционной среды. Меняя характер катализатора и среду, в которой осуществляется реакция, в ряде случаев удается регулировать процесс и получать полимеры с заданными свойствами.

3) Реакции радикальной полимеризации проводят в разных системах – в блоке, растворе, эмульсии, суспензии, ионную полимеризацию, как правило, осуществляют в растворах.

4) Обрыв цепи при реакциях ионной полимеризации в отличие от радикальных не может происходить при встрече двух «живых» (растущих) цепей,

так как эти цепи одноименно заряжены. Обрыв цепей здесь происходит при взаимодействии «живых» цепей с какими-либо другими частицами – либо присутствующими в реакционной смеси (катализатор, растворитель), либо специально добавленными. В целом ряде случаев обрыв цепи затруднен, а в отдельных случаях просто не происходит, и после исчерпания мономера полученный полимер состоит из «живых» цепей. Если к такому полимеру добавить новую порцию мономера, полимеризация возобновляется, а если добавить другой мономер, образуется блок-сополимер.

5) Процессы ионной полимеризации способствуют получению стереорегулярных полимеров; некоторые процессы позволяют получить полностью стереорегулярные полимеры, такие полимеры обладают наиболее ценными свойствами.

б) Круг мономеров при реакциях ионной полимеризации несколько шире, чем при радикальной – по ионным механизмам полимеризуются не только винильные мономеры и диены, но и некоторые циклические мономеры. Ионной полимеризацией в промышленности получают ПЭ, ПП, ПБ, полиформальдегид.

Зависимость молекулярной массы полимера от температуры та же, что и при радикальной полимеризации: с возрастанием температуры молекулярная масса снижается.

Скорость ионной полимеризации зависит от концентрации катализатора. По мере увеличения концентрации катализатора скорость процесса линейно возрастает.

Различают два типа цепной ионной полимеризации – катионную и анионную. При катионной полимеризации реакционноспособный конец растущей цепи заряжен положительно, а при анионной полимеризации – отрицательно.

### **1.2.1 Катионная полимеризация**

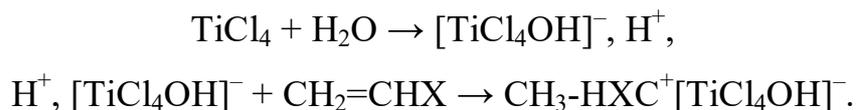
Активным центром растущей цепи при катионной полимеризации является *карбокатион* или *ион карбония*.

В катионную полимеризацию легко вступают мономеры винилового и алкадиенового ряда, содержащие электронодонорные заместители: пропилен, изобутилен, стирол,  $\alpha$ -метилстирол, виниловые эфиры, изопрен и др. Вызывают катионную полимеризацию катализаторы кислотного характера, являющиеся электроноакцепторными соединениями. Это протонные кислоты ( $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $HClO_4$ ,  $HCl$ ,  $HBr$  и др.) и галогениды металлов (катализаторы Фриделя-Крафтса):  $BF_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $SnCl_4$ ,  $TiCl_4$ ,  $ZnCl_2$  и др.

Катализаторы Фриделя-Крафтса используют при низких температурах для получения продуктов высокой молекулярной массы. Эти катализаторы требуют присутствия сокатализатора, который действует как донор протона.

Сокатализаторами могут быть вещества, легко отдающие протоны (вода, галогеноводороды, спирты и др.).

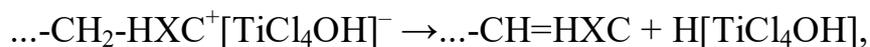
Образование *активного центра* протекает по схеме



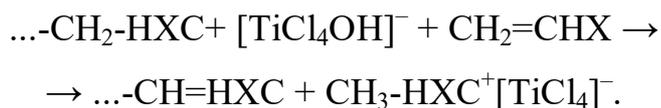
*Рост цепи* происходит путем последовательного присоединения молекул мономера к карбокатиону с передачей положительного заряда на конец цепи



*Обрыв цепи* происходит либо в результате передачи цепи от растущего иона карбония противоиону с регенерацией каталитического комплекса:



либо за счет переноса протона от растущего карбокатиона к молекуле мономера или к молекуле растворителя:



Скорость катионной полимеризации и молекулярная масса полимера зависят от типа реакционной системы (природы катализатора, растворителя, мономера). Высокие значения скорости достигаются при малых концентрациях катализатора

( $10^{-3}$ - $10^{-5}$  моль/моль мономера) и низкой температуре. Большое влияние оказывает полярность среды, в которой происходит полимеризация. Увеличение полярности среды увеличивает скорость инициирования и уменьшает скорость обрыва цепи, что приводит к росту молекулярной массы полимера.

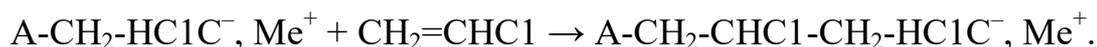
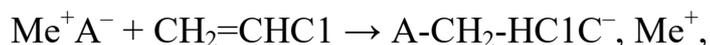
### 1.2.2 Анионная полимеризация

Эта полимеризация протекает через стадию образования *карбаниона*. В анионную полимеризацию вступают мономеры винилового и алкадиенового ряда, содержащие электроноакцепторные заместители: винилхлорид, акрилонитрил, акриловые и метакриловые эфиры, хлоропрен, бутадиен, стирол и др. Мономеры с электронодонорными заместителями полимеризуются этим методом значительно труднее или вообще не полимеризуются (например, простые эфиры олефинов).

Для инициирования анионной полимеризации применяют основные катализаторы, являющиеся электронодонорными соединениями: щелочные металлы (Li, Na, K, Rb, Cs) и их алкилы (R-Me); алкоголяты (R-O-Me); гидриды металлов (LiH, NaH); амиды (KNH<sub>2</sub>, NaNH<sub>2</sub>); основания (NaOH, KOH).

Реакция *инициирования* состоит в присоединении к мономеру отрицательно заряженного иона катализатора с образованием *карбаниона*. Положительно заряженный ион катализатора становится противоионом и образует ионную пару, которая сохраняется в реакции роста цепи.

*Рост цепи* происходит путем последовательного присоединения молекул мономера к карбаниону с образованием отрицательного заряда на конце цепи:



*Обрыв цепи* при анионной полимеризации происходит в результате присоединения протона к растущей цепи полимера:

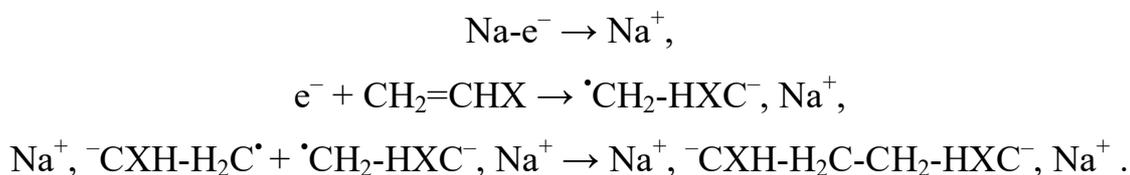


Растущая цепь может оторвать протон от растворителя, способного отдавать

протон (жидкий аммиак, спирты, толуол и др.), или от молекулы мономера.

Активные анионные центры более устойчивы, чем катионные, поэтому при анионной полимеризации удается получить продукты более высокой молекулярной массы.

Следует отметить, что во многих случаях процессы анионной полимеризации протекают без обрыва кинетической цепи с образованием «живущих» полимеров. Например, при использовании щелочных металлов в качестве катализаторов анионной полимеризации за счет переноса электрона к молекуле мономера образуются анионрадикалы, которые быстро рекомбинируются, давая чрезвычайно устойчивые дианионы. Таким образом, реакционноспособными оказываются оба конца растущей цепи:



Следующие молекулы мономера присоединяются по обоим концам дианиона, пока не завершится процесс. Активность таких полимеров может сохраняться длительное время, при добавлении новой порции мономера полимеризация продолжается и молекулярная масса возрастает (образуются живые цепи). Безобрывность такой полимеризации объясняется высокой способностью дианиона, обладающего в то же время высокой активностью и способностью инициировать полимеризацию.

Полимеризацию на «живых» цепях используют для получения сополимеров.

### 1.2.3 Ионно-координационная полимеризация

В настоящее время в промышленности для получения стереорегулярных полимеров широко применяется координационно-ионная полимеризация. Наиболее существенным отличием стереорегулярных полимеров от нерегулярных (атактических) полимеров является способность первых образовывать трехмерные кристаллы. Необходимость получения кристаллизующихся

полимеров обусловлена наличием у них высоких температур плавления и плохой растворимости. Стереорегулярные полимеры получают на основе  $\alpha$ -олефинов, диенов и ряда полярных мономеров.

*Ионно-координационной полимеризацией* называют каталитические процессы образования макромолекул, в которых стадии разрыва связи в мономере предшествует возникновение координационного комплекса между мономером и катализатором.

В качестве катализаторов наибольшее распространение получили комплексные соединения трех типов:

– соединения Циглера-Натта. Катализаторы, позволяющие получать стереорегулярные полимеры (стереоспецифические катализаторы). Комплексные соединения, которые образуются при взаимодействии органических соединений металлов I-III групп Периодической системы с солями переходных металлов IV-VIII групп. Из катализаторов Циглера-Натта в производстве используют комплексы алюминийалкилов или алкилгалогенидов в сочетании с галогенидами титана. Достоинством катализаторов является возможность широкого варьирования их состава и, следовательно, каталитической активности и стереоспецифичности действия. Такие катализаторы применяются при полимеризации неполярных олефинов (этилен, пропилен) и диенов (бутадиен, изопрен). Так, при низком давлении получают полиэтилен с высокой степенью кристалличности:

- $\pi$ -аллильные комплексы переходных металлов;
- оксидно-металлические катализаторы.

Варьируя состав и способ получения катализаторов, можно регулировать их каталитическую активность и стереоспецифическое действие, т.е. способность «отбирать» при полимеризации мономерные звенья определенной конфигурации и ориентировать их при подходе к активному центру.

Механизм стереоспецифической ионно-координационной полимеризации включает несколько стадий:

1) диффузия мономера к поверхности катализатора, содержащего активный центр;

2) адсорбция и ориентация мономера на поверхности катализатора (образование координационного комплекса);

3) соединение мономерного звена, вошедшего в комплекс, с активным центром, сопровождающееся переходом активного центра на вновь присоединившееся звено;

4) отделение от катализатора полимеризованных звеньев.

Большое практическое значение при этом имеет стадия образования координационного комплекса, состоящего из молекулы мономера и катализатора на основе переходных металлов.

**Катализаторы Циглера-Натта.** Наибольшее промышленное применение получил комплекс, образующийся при взаимодействии  $TiCl_4$  с  $Al(C_2H_5)_3$ . При таком взаимодействии протекает ряд химических реакций, в результате которых происходит алкилирование соединения переходного металла и его восстановление до  $TiCl_3$ :  $TiCl_4 + Al(C_2H_5)_3 \rightarrow TiCl_3 - Al(C_2H_5)_3$ .

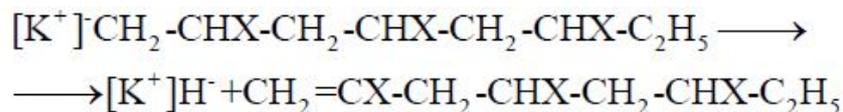
Процессу полимеризации алкенов предшествует координация молекулы мономера у атома  $Ti$  и внедрение мономера в состав комплекса за счет разрыва связи  $Ti-Cl$ . При этом мономер выступает в роли донора  $\pi$ -электронов, а переходный металл катализатора благодаря наличию вакантных  $d$ -орбиталей является акцептором. За счет координации с донором образуется  $\pi$ -комплекс, возникновение которого приводит к ослаблению связи  $Ti-Cl$  в катализаторе, и облегчается внедрение мономера по этой связи с образованием нового шестичленного комплекса с последующей его перестройкой в четырехчленный.

Схема полимеризации под влиянием комплексов включает несколько стадий: образование активного центра, образование комплекса и диссоциация комплекса.

Образование активного центра:

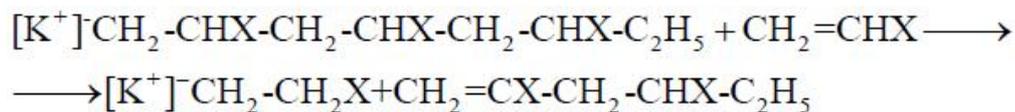


а)



здесь  $[K^+]$  – катализатор, координационно-связанный с мономером;

б)



При координационно-ионной полимеризации на катализаторе  $Al(C_2H_5)_3-TiCl_3$  образуются полимеры, содержащие до 96 % стереорегулярной структуры. Стереорегулярность уменьшается при наличии в реакционной среде примесей, а также с повышением температуры. При полимеризации пропилена на катализаторе  $Al(C_2H_5)_3-TiCl_3$  значение ММ полимера практически не зависит от температуры и при постоянной концентрации  $TiCl_3$  зависит от концентрации  $Al(C_2H_5)_3$ . В присутствии катализаторов Циглера-Натта полимеризуются многие мономеры, в том числе этилен,  $\alpha$ -олефины и стирол. 1,1-Дизамещенные этилены (например, изобутилен) полимеризуются в присутствии таких катализаторов по ионному механизму, а не по ионно-координационному. Ряд мономеров диенового и ацетиленового типа также полимеризуются под действием катализаторов Циглера-Натта. Такие полярные мономеры, как винилацетат, винилхлорид, акрилаты и метакрилаты, полимеризуются в присутствии катализаторов Циглера-Натта, однако реакция идет по радикальному или ионному механизму.

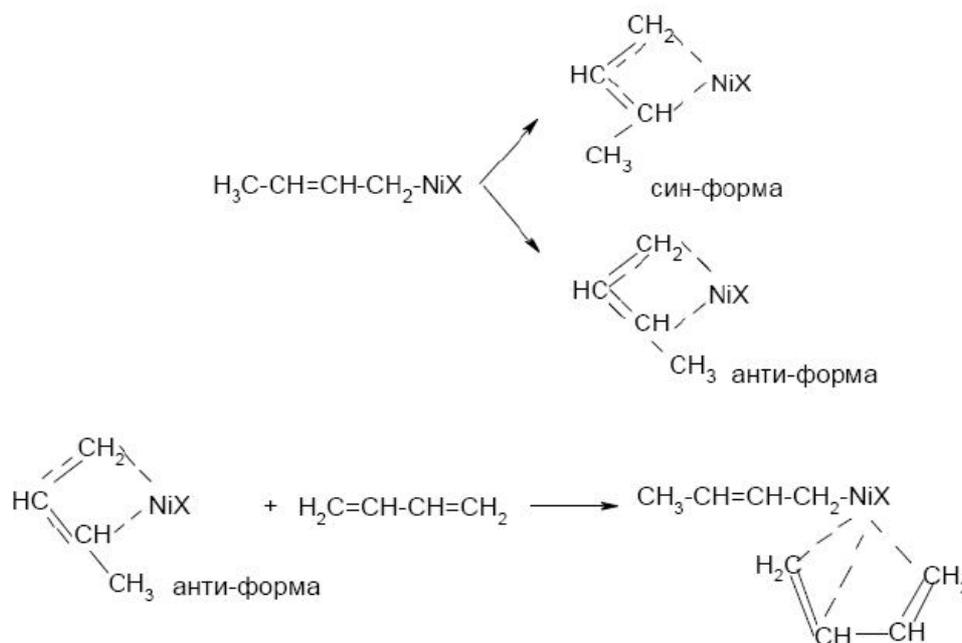
Ряд полярных мономеров, содержащих электронодонорные атомы, как азот и кислород, не полимеризуются в присутствии вышеуказанных катализаторов. Это связано с тем, что эти мономеры деактивируют катализатор, образуя с ним прочные комплексы или реагируя необратимо с одним из его компонентов.

Полярные мономеры можно заполимеризовать на катализаторах Циглера-Натта, если полярные атомы или группы экранировать объемными заместителями. Так, мономеры с гидроксильными или аминными группами полимеризуются, если эти группы превратить в группы  $-O-SiR_2$  и  $-NR_2$

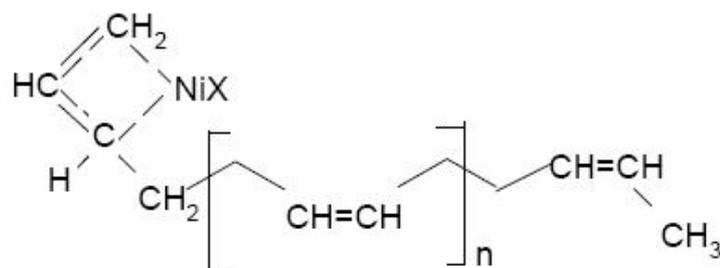
соответственно.

***π-Аллильные комплексы переходных металлов.*** π-Аллильные комплексы ряда переходных металлов (Ni, Cr, Ti и др.) общей формулы  $(C_nH_{2n-1})_mMe$  или  $(C_nH_{2n-1})_mMeX$ , где X – галоген или другая электроотрицательная группа, нашли широкое применение в производстве бутадиенов.

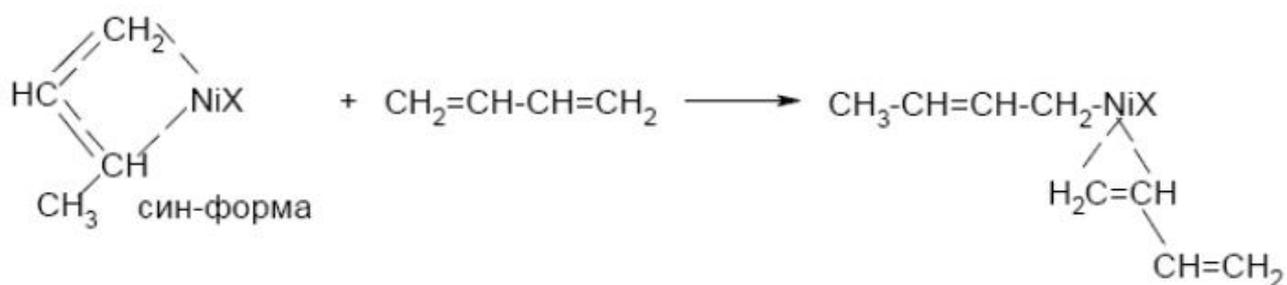
Инициирование проходит при взаимодействии стабильного π-аллильного комплекса никеля с мономером и π-связь катализатора превращается в σ-связь:



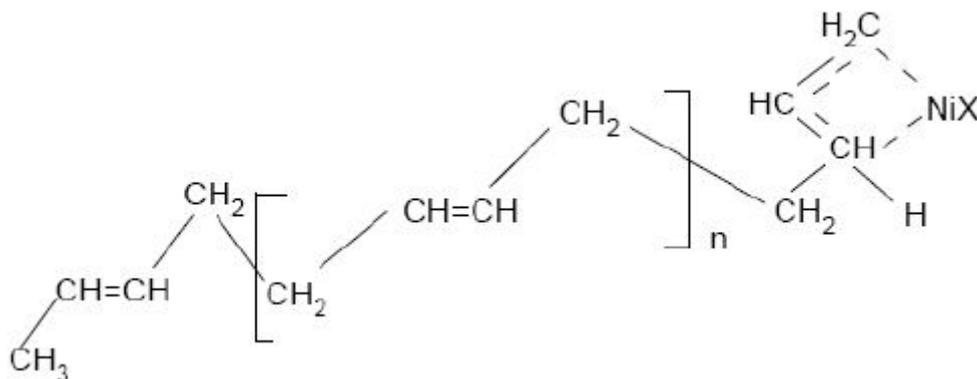
Молекулы бутадиена координируются у атома Ni, под действием координированной молекулы связь Ni-C ослабляется, и молекула мономера внедряется в комплекс, вытесняя кротильный радикал. При этом восстанавливается четырехчленный π-аллильный комплекс. В каждом акте присоединения формируется цепь, в которой звенья находятся в цис-1,4-конфигурации:



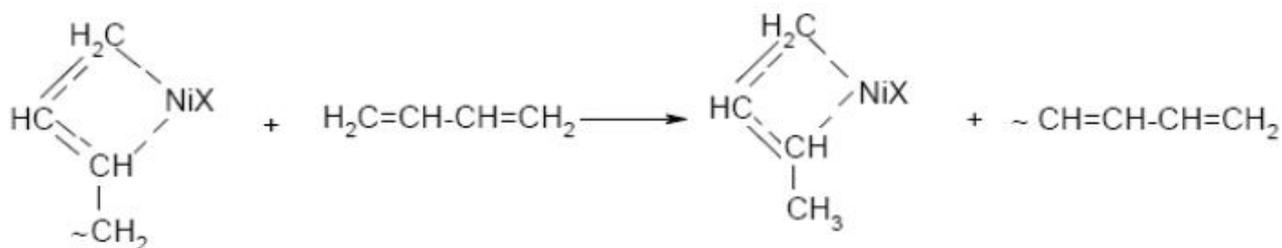
В случае слабых доноров при более восстановленном атоме никеля координация мономера идет по одной двойной



Рост цепи приводит к образованию транс-1,4-формы:



Ограничение роста цепи возможно за счет передачи цепи на мономер, что приводит к регенерации активного центра:



В ряде случаев рост цепи продолжается до израсходования мономера, т.е. образуются «живущие» макромолекулы.

### 1.3 Способы проведения полимеризации

Цепная полимеризация может осуществляться различными способами. В зависимости от физических условий процессов полимеризацию проводят в массе, в растворе, в суспензии, в эмульсии, а также в твердой и газообразной фазах. Все

мономеры могут быть полимеризованы различными способами, но в промышленных условиях наиболее эффективными для того или другого мономера являются один или два способа.

**Полимеризация в массе** или блочная полимеризация. В данном способе синтеза полимеров мономер является жидкостью, в которой растворяются инициатор и агент передачи цепи (для регулирования ММ полимера) или стабилизатор. Полученную реакционную массу перемешивают для осуществления массо- и теплопереноса. Инициирование может осуществляться путем добавок инициатора, а также УФ- и радиационным облучением. Реакционная система может быть гомогенной, когда полимер растворим в мономере, и в конце процесса получается концентрированный раствор полимера или его расплав. Если образующийся полимер нерастворим в мономере, то реакционная система является гетерогенной, когда полимер образует отдельную жидкую или твердую фазу.

По мере полимеризации вязкость системы постепенно увеличивается и при полном превращении мономера в полимер образуется сплошная масса (блок) твердого полимера. Такую полимеризацию можно осуществлять по периодическому и непрерывному способу. В первом случае полимер образуется в формах, помещенных в обогреваемые камеры. Непрерывная полимеризация по блочному способу проводится с использованием каскада аппаратов. Мономер, проходя через аппараты, попадает в зоны с различной температурой, повышающейся в направлении его прохождения. В последнюю зону поступает готовый полимер, там он расплавляется и выдавливается в виде жгутов, которые затем нарезаются на гранулы.

*Достоинствами полимеризации в массе являются:*

- высокая чистота получаемого полимера (отсутствие загрязнений, вносимых растворителем при других способах полимеризации);
- отсутствие стадии обработки (выделения) полимера с целью удаления растворителя;

– отсутствие стадии сушки полимера;

– полимер получается в виде готового изделия и не требует механической обработки (листовое органическое стекло, бильярдные шары, шахматные фигурки).

*Недостатками полимеризации в массе являются:*

– увеличение вязкости системы, что затрудняет перемешивание и приводит к образованию полимера с высокой ММ (вследствие нарастания концентрации полимера в ходе полимеризации);

– вследствие высокой экзотермичности процесса и гель-эффекта сильно осложняется отвод тепла.

Отмеченные недостатки препятствуют широкому практическому применению рассматриваемого способа, однако этот способ синтеза используется при полимеризации этилена, стирола и метилметакрилата. В этих случаях эффективность отвода тепла обеспечивается обрывом процесса на ранних стадиях или проведением полимеризации в несколько стадий.

***Полимеризация в растворе.*** Это способ проведения полимеризации, при котором исходный мономер находится в жидкой фазе в растворенном состоянии. Реакционная система может быть гомогенной или гетерогенной в зависимости от растворимости катализатора и образующегося полимера в реакционной среде. Растворитель должен быть инертен к мономеру и возбудителю полимеризации; чаще всего это алифатические или ароматические углеводороды. Температуру можно изменять в пределах, в которых мономер и растворитель остаются жидкими. Например, катионную полимеризацию изобутилена в растворе осуществляют при минус 100 °С. Процессы при высоких температурах часто проводят при избыточном давлении, чтобы воспрепятствовать кипению реакционной смеси. Концентрацию мономера в растворе изменяют в широких пределах.

В промышленности методом полимеризации в растворе осуществляют все процессы ионной и большую часть процессов координационно-ионной полимеризации, например синтез стереорегулярных каучуков, полиэтилена

низкого давления, полипропилена, сополимеров этилена с пропиленом, термоэластопластов, полиизобутилена, полиформальдегида. Радикальная полимеризация в растворе экономически менее выгодна, чем в массе или дисперсных водных средах, поэтому ее применяют только в тех случаях, когда конечный продукт используют в виде раствора (лак, клей) или когда другими способами нельзя получить требуемый полимер (например, полиакрилаты, поливинилацетат, пенополистирол, политетрафторэтилен).

В промышленности полимеризацию в растворе проводят в аппаратах, снабженных мешалками, циркуляционными насосами или другими перемешивающими устройствами, реже – в аппаратах трубчатого или колонного типа, непрерывные процессы – обычно в каскадах последовательно соединенных проточных реакторов смешения. Тепловой режим процесса регулируют путем теплообмена через рубашку аппарата, а также предварительным охлаждением растворителя и мономера.

При больших реакционных объемах внутрь аппаратов встраивают дополнительные охлаждающие устройства (змеевики, трубчатки, полые плиты). Эффективный теплоотвод и точное поддержание заданной температуры процесса можно осуществить за счет испарения части растворителя из реакционной зоны при его кипении. После конденсации в выносном холодильнике растворитель возвращают в реактор.

После завершения реакции растворители удаляют испарением под вакуумом или перегонкой с водяным паром. Следы катализатора нейтрализуют. Полимер высушивают под вакуумом или в кипящем слое.

*Достоинства полимеризации в растворе:* можно тонко регулировать концентрации реагентов, температуру, структуру и состав гомо- и сополимеров, получать высоковязкие полимеры; инертный растворитель обеспечивает легкий контроль теплоотвода и вязкости реакционной смеси.

*Недостатки:* необходимость выделения и сушки образующегося полимера, значительные капитальные вложения и затраты энергии, обусловленные

циркуляцией и регенерацией больших количеств растворителя; растворитель может участвовать в передаче цепи и затрудняет получение высокомолекулярных продуктов; полимер может быть загрязнён остатками растворителя и примесями, в нём содержащимися.

***Полимеризация в суспензии.*** Этот способ используется в промышленности для полимеризации водонерастворимых мономеров. Мономер диспергируют в воде в виде мелких капелек, которые стабилизируют защитными коллоидами, добавками ПАВ и перемешиванием. Размер образующихся капелек мономера зависит от скорости перемешивания, соотношения взятого мономера к воде, от типа и концентрации стабилизатора.

Инициаторы используют растворимые в мономере. Каждая капля рассматривается как микрореактор, в котором протекает полимеризация. Кинетика полимеризации внутри капель мономера не отличается от кинетики полимеризации в массе.

*Преимуществами суспензионной полимеризации являются:*

- дисперсионная среда – вода – обеспечивает эффективный теплосъём;
- полимер имеет неширокое ММР, так как в малых каплях несложным является контроль над длиной цепи;
- полимер получается в виде гранул и сферических частиц;
- полученный полимер легко отделяется от воды фильтрованием, промывкой водой удаляются остатки ПАВ;
- полученный полимер в виде гранул и крошки легко перерабатывается литьём под давлением либо растворением для получения адгезивов.

*Недостатком суспензионной полимеризации* является необходимость удаления остатков стабилизаторов, которые сильно загрязняют сточные воды.

Полимеризация в суспензии – конкурирующий технологический процесс, который развивается параллельно с полимеризацией в массе. Процесс используется для получения продукта специальных марок, главным образом пенополистирола. Суспензионный метод производства – полунепрерывный

процесс – характеризуется наличием дополнительных технологических стадий (создание реакционной системы, выделение полученного полимера) и периодическим использованием оборудования на стадии полимеризации. Процесс проводится в реакторах объемом 10-50 м<sup>3</sup>, снабженных мешалкой и рубашкой. Стирол суспензируют в деминерализованной воде, используя стабилизаторы эмульсии; инициатор полимеризации (органические пероксиды) растворяют в каплях мономера, где и происходит полимеризация. В результате образуются крупные гранулы в суспензии полимера в воде. Полимеризацию ведут при постепенном повышении температуры от 40 до 130 °С под давлением в течение 8-14 ч. Из полученной суспензии полимер выделяют центрифугированием, после чего его промывают и сушат. Закономерности суспензионной полимеризации близки к закономерностям полимеризации в массе мономера, но существенно облегчены теплоотвод и перемешивание компонентов системы.

***Полимеризация в эмульсии.*** Промышленное получение водных дисперсий полимеров осуществляется методом эмульсионной полимеризации, являющейся одним из видов свободнорадикальной полимеризации. Для проведения полимеризации диспергируют мономер в водной фазе в виде эмульсии в присутствии эмульгаторов или ПАВ, защитных коллоидов (для стабилизации размеров частиц) и буферных растворов (для постоянства рН среды). В качестве ПАВ используют анионные, катионные и неионные соединения. Эмульгаторы применяют для снижения поверхностного натяжения на границе раздела мономер – вода и облегчения эмульгирования мономера в воде.

Образующаяся эмульсия содержит разные частицы (рисунок 1): молекулярный раствор эмульгатора в воде (1) – непрерывная фаза, в нем диспергированы мономерные капли (5), латексные частицы с мономером и полимерными цепями (6) и пустые мицеллы (2), мицеллы с мономером (3) и мицеллы с растущей цепью (4). Если мономер частично растворим в воде, то водный раствор эмульгатора содержит и молекулярно-растворимый мономер:

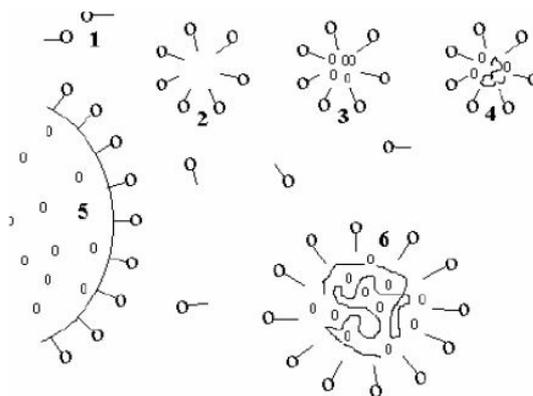


Рисунок 1 – Схематическое изображение различных частиц при эмульсионной полимеризации, где 1 – раствор эмульгатора в воде; 2 – пустая мицелла; 3 – мицелла с мономером; 4 – мицелла с растущей цепью; 5 – капля мономера, 6 – латексная частица с мономером и полимерными цепями

В эмульсионной полимеризации используют водорастворимые инициаторы (персульфаты, гидропероксиды, редокс-системы). Мономер в воде нерастворим, и молекулы инициатора не попадают в капли мономера.

Полимеризация начинается на поверхности мицелл, где содержится инициатор, и постепенно переходит внутрь мицелл. В ходе реакции мономер внутри мицелл расходуется и дополнительно вводится в мицеллы из капель мономера. Полимерная цепь растёт до тех пор, пока в мицеллу не попадёт другой радикал и не оборвёт цепь. По мере образования полимера макромолекулы агломерируют между собой в более крупные частицы, которые окружаются слоем эмульгатора.

На некоторой стадии реакции весь эмульгатор переходит из мицелл в слой, адсорбированный на поверхности полимерных частиц. Мономер продолжает поступать из мономерных капель в набухшие полимерные частицы. По окончании полимеризации образуются мелкие частицы полимера, стабилизированные слоем эмульгатора и равномерно распределенные в водной фазе. Эту дисперсию называют латексом.

Латекс используют как готовый продукт (в качестве адгезивов, красок), либо из латекса выделяют полимер путём разрушения эмульсии добавками электролитов или высушиванием, или вымораживанием.

Механизм эмульсионной полимеризации сложен и зависит от растворимости мономера в воде, инициатора в воде и мономере, от соотношения мономера и воды, эмульгатора и воды, типа эмульгатора отличие от полимеризации в растворе в результате эмульсионной полимеризации получают макромолекулы полимера, содержащиеся внутри латексных частиц, равномерно распределенных в водной фазе. Таким образом, молекулярная масса полимера не влияет на вязкость получаемых продуктов, что позволяет применять в качестве пленкообразователей для лакокрасочных материалов высокомолекулярные полимеры (с молекулярной массой более  $10^6$ ), которые невозможно использовать в виде растворов из-за их очень высокой вязкости.

*Достоинствами эмульсионной полимеризации являются:*

- легкость регулирования теплосъёма;
- высокая скорость процесса и образование полимера с высокой ММ;
- продукт эмульсионной полимеризации – латекс используется как готовый продукт, что исключает стадию выделения полимера из реакционной массы;
- возможно получение высокомолекулярных латексов, имеющих малую вязкость, что облегчает его перемешивание и транспортировку.

*Недостатками эмульсионной полимеризации являются:*

- неизбежность загрязнения полимера остатками эмульгатора и другими ингредиентами системы;
- трудность удаления эмульгаторов из сточных вод;
- в тех случаях, когда целевым продуктом не является латекс, необходима дополнительная операция выделения полимера.

***Полимеризация в твердой фазе.*** При полимеризации мономеров, находящихся в кристаллическом или стеклообразном состоянии, молекулы мономера жестко фиксированы в пространстве, и подвижность их крайне ограничена, что определяет особенности кинетики процесса и структуру возникающих макромолекул. В большинстве случаев для инициирования

твердофазной полимеризации используют  $\gamma$ -излучение или ускоренные электроны.

Переход мономерного кристалла в полимер связан с изменением как средних расстояний между отдельными фрагментами (межмолекулярные расстояния меняются на длины химических связей), так и пространственной ориентации мономерных звеньев.

Имеются два случая:

1) структура мономерного кристалла существенно определяет структуру полимера (как, например, в случае твердофазной полимеризации сопряженных диацетиленов или триоксана);

2) полимер возникает как самостоятельная фаза в протяженных дефектах кристаллической решетки мономера, что приводит к дальнейшей ломке мономерного кристалла; образующаяся полимерная фаза аморфна (например, при твердофазной полимеризации акриламида). Если геометрические параметры кристаллической решетки мономера находятся в определенном соответствии с параметрами образующихся макромолекул, кристаллическая решетка может непосредственно влиять на ориентацию и строение растущих полимерных цепей. Образующиеся при этом макромолекулы обычно ориентированы вдоль определенной оси исходного кристалла в направлении, по которому взаимное расположение мономеров оптимально для образования химических связей между ними (топотактический процесс). Так происходит твердофазная полимеризация некоторых циклических мономеров с раскрытием цикла, например триоксана,  $\gamma$ -пропиолактона, а также 2,5-дистирилпиразина, бис-( $\pi$ -толуолсульфонат)-2,4-гександиола.

Некоторые мономеры способны включаться в полости кристаллической решетки другого вещества, образуя более или менее упорядоченные в пространстве ряды или слои. Так, молекулы мочевины и тиомочевины в присутствии виниловых и диеновых мономеров (в частности, 2,3-диметил-1,3-бутадиена) образуют гексагональные кристаллы с каналами, заполненными

линейными последовательностями мономеров. При радиационном иницировании в этих канальных комплексах происходит полимеризация, сохраняющая некоторые черты топотактического процесса.

*Преимуществами твёрдофазной полимеризации являются* возможность получения полимеров с более высокой ММ и более регулярной структурой, чем при полимеризации в воде и в расплаве.

*Недостатком твёрдофазной полимеризации являются* необходимость защиты обслуживающего персонала от облучения; малая скорость полимеризации.

**Полимеризация в газообразной фазе.** Это способ проведения полимеризации, при котором мономер находится в газовой фазе, а продукт реакции образует твердую дисперсную или жидкую фазу.

Скорость газофазной полимеризации зависит от скорости диффузии мономера из газовой фазы в зону реакции и к активным центрам роста цепи в конденсированной фазе; от растворимости и сорбции мономера полимерной фазой; от удельной поверхности частиц катализатора, нанесенных на твердый сорбент при гетерогенной полимеризации. В зависимости от способа иницирования рост цепей может происходить в газовой фазе с последующей агрегацией образовавшихся макромолекул или в частицах полимера.

Для множества систем найдено отрицательное значение эффективной энергии активации полимеризации, что обусловлено уменьшением концентрации мономера, адсорбированного полимерными частицами или растворенного в них, с повышением температуры. Отсутствие приводит к снижению роли передачи цепи и росту средней молекулярной массы полимера. Теплообмен в газофазной полимеризации определяется теплопередачей от твердых частиц полимера к газу и зависит от отношения поверхности частиц к их объему.

Ранее из-за сложности регулирования теплоотвода распространение в мировой практике получила только газофазная полимеризация этилена при высоком давлении (100-300 МПа), протекающая по свободнорадикальному механизму (инициаторы –O-O–).

В этом процессе плотность газообразного мономера в критической точке приближается к плотности жидкой фазы ( $0,5 \text{ г/см}^3$ ), и реакционная масса представляет собой раствор полимера в мономере. Впоследствии быстрое развитие получила газофазная полимеризация в псевдосжиженном слое на высокоэффективном металлоорганическом катализаторе, нанесенном на твердый тонкодисперсный носитель (например, силикагель). В реактор непрерывно или периодически вводят катализатор и газообразный мономер под давлением 1-3 МПа, создающий псевдосжиженный слой частиц катализатора.

В результате полимеризации мономера частицы катализатора укрупняются, оседают и периодически удаляются из реактора. Мономер циркулирует в системе реактор – выносной холодильник – компрессор, обеспечивая тем самым отвод тепла реакции. Степень превращения мономера за один проход 1-3 %, поэтому объем реактора велик и при производительности 70-100 тыс. т/год составляет до  $600 \text{ м}^3$ . В некоторых реакторах применяют дополнительные перемешивающие устройства.

*Преимущества способа:* отсутствие растворителей и разбавителей, что упрощает конечную обработку продуктов полимеризации; крупные частицы полимера размером около 0,3-0,5 мм можно непосредственно использовать для переработки в изделия, минуя грануляцию; исключаются промывка, фильтрация, сушка продукта, регенерация растворителя, в результате чего резко снижаются затраты энергии. По этому способу производят полиэтилен высокой плотности, сополимер этилена с высшими олефинами, который по свойствам близок полиэтилену низкой плотности, полипропилен.

Газофазную привитую сополимеризацию используют для поверхностной модификации волокон и пленок, поверхности которых для создания активных центров полимеризации предварительно облучают УФ-светом или излучением высокой энергии, окисляют.

Характеристические особенности способов проведения полимеризации представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Сравнение способов проведения полимеризации

| Характеристики проведения полимеризации | Способ проведения полимеризации  |  |   |  |
|---|--|--|---|--|
|   | <i>Полимеризация в массе</i>   | <i>Полимеризация в растворе</i>  | <i>Суспензионная полимеризация</i>  | <i>Эмульсионная полимеризация</i>  |
| <b>Тип системы</b>                      | Гомогенная система. В случаях, когда полимер не растворим в своем мономере, полимер выпадает в осадок, система становится гетерогенной | Гомогенная система. В случаях, когда полимер не растворим в системе мономер/растворитель, полимер выпадает в осадок, система становится гетерогенной | Гетерогенная система. Необходим строгий контроль за перемешиванием и стабилизатором для поддержания стабильной суспензии                    | Гетерогенная система. Перемешивание и строгий контроль отношения эмульгатор/стабилизатор необходимы для устойчивости эмульсии  |
| <b>Вязкость среды</b>                   | Вязкость среды увеличивается быстро, и при глубоких конверсиях массоперенос весьма затруднен   | Вязкость среды увеличивается медленно, но не настолько, чтобы массоперенос мог происходить при глубоких конверсиях                                   | Вязкость среды увеличивается не очень сильно, даже при глубоких конверсиях  | Вязкость среды не увеличивается в ходе реакции   |
| <b>Диссипация тепла</b>                 | Диссипация выделяющегося тепла затруднительна, возможно автоускорение.   | Диссипация выделяющегося тепла происходит легко  |   |  |
| <b>Время реакции</b>                    | Требует продолжительного времени для полного завершения реакции  |  |   | Высокие степени превращения достигаются быстро (близки к 100%)   |
| <b>Молекулярная масса продукта</b>      | Получение продуктов высокой молекулярной массы   | Получение продуктов не очень высокой молекулярной массы  | Получение продуктов высокой молекулярной массы  | Получение продуктов очень высокой молекулярной массы   |
| <b>Применение</b>                       | Используют в промышленных процессах радикальной полимеризации, полиприсоединения   | Используют для радикальной, ионной и координационной полимеризации   | Используют для проведения радикальной полимеризации   |  |
| <b>Выделение продукта</b>               | Продукт содержит минимум примесей, легко выделяется, и получают готовое изделие  | Выделение продукта относительно сложно. Продукт содержит примеси, сопровождающие растворитель  | Выделение продукта несложное: в виде порошка, гранул, его можно перерабатывать литьем под давлением. Полимер содержит примеси стабилизатора | Эмульсию можно непосредственно использовать в виде красок, адгезивов и др. Твердый продукт получают разрушением эмульсии, содержит примеси эмульгатора, стабилизатор |

## 2 ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

*Поликонденсацией* называется процесс синтеза полимеров из полифункциональных мономеров, сопровождающийся выделением низкомолекулярных веществ – воды, спирта, аммиака, хлористого водорода и т.д. В результате выделения низкомолекулярных побочных продуктов элементный состав полимера не соответствует составу исходных мономеров.

Низкомолекулярные вещества выделяются в результате взаимодействия функциональных групп, содержащихся в молекулах мономеров (-ОН, -С-NH<sub>2</sub>, галогены, подвижный водород и др.). Бифункциональность (полифункциональность) исходных мономеров является обязательным условием получения высокомолекулярного соединения.

При поликонденсации образование полимера идет за счет взаимодействия функциональных групп. Реакция протекает по ступенчатому механизму (т.е. последовательными актами), и рост цепи протекает очень медленно (в отличие от быстрого роста при цепной полимеризации). Первоначально образуется димер, затем – тример, далее – тетрамер и т.д.

К ступенчатым процессам синтеза полимеров относятся ступенчатая полимеризация и поликонденсация. Эти реакции протекают по функциональным концевым группам мономеров в результате последовательных актов присоединения одних молекул к другим. После каждого акта присоединения образуется устойчивое соединение, содержащее на конце растущей цепи реакционноспособные функциональные группы. Такие реакции протекают с постепенным увеличением молекулярной массы, их можно прервать на любой стадии с выделением промежуточного продукта.

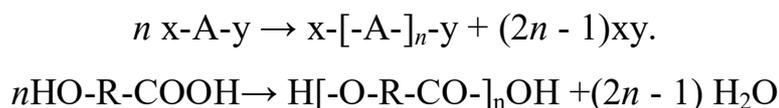
Ступенчатый процесс присоединения молекул мономера друг к другу и к образующейся цепи сопровождается обязательной миграцией (переходом) какого-либо подвижного атома или группы атомов от одних молекул к другим.

## 2.1 Разновидности поликонденсации

В зависимости от природы мономеров, вступающих в поликонденсацию, различают *гомополиконденсацию* и *гетерополиконденсацию* (*сополиконденсацию*).

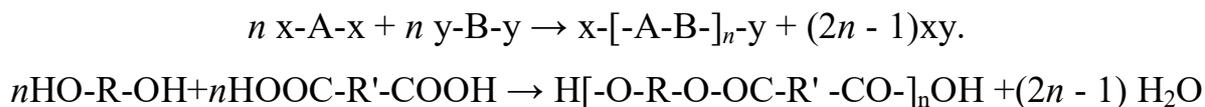
*Гомополиконденсацией* называют поликонденсацию, в которую вступают мономеры одного типа, но содержащие функциональные группы разного рода.

Гомополиконденсацию можно представить общей схемой

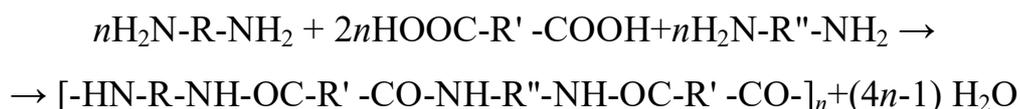


В *гетерополиконденсацию* вступают мономеры разных типов, молекулы которых содержат функциональные группы одного рода, но функциональные группы одного мономера способны реагировать с функциональными группами другого мономера.

Гетерополиконденсацию можно представить общей схемой

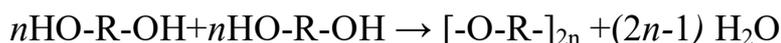


*Сополиконденсацией* называется реакция, в которой помимо мономеров, необходимых для реакции, участвует ещё один мономер

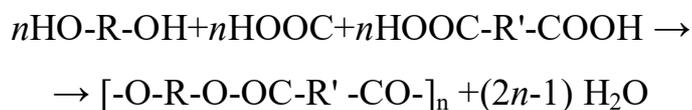


В зависимости от участия одинаковых или различных функциональных групп различают *гомофункциональную* и *гетерофункциональную* поликонденсацию.

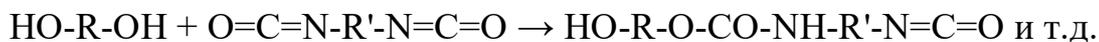
*Гомофункциональная* – реакция с участием одинаковых функциональных групп:



*Гетерофункциональная* – реакция с участием различных функциональных групп:



Приведенной выше общей схеме поликонденсации соответствуют также некоторые разновидности процессов, которые не сопровождаются выделением низкомолекулярных продуктов. К их числу, например, относится синтез полиуретанов из гликолей и диизоцианатов:



Подобные поликонденсационные процессы часто называют *полиприсоединением*. В обоих типах поликонденсационных процессов рост макромолекул осуществляется путем взаимодействия функциональных групп молекул мономеров или таких же групп находящихся на концах уже образовавшихся цепей различной молекулярной массы. Отсюда следует, что теоретически поликонденсация может считаться завершенной лишь тогда, когда прореагируют все концевые функциональные группы, в результате чего должна образоваться одна гигантская циклическая макромолекула. На практике, однако, это никогда не достигается.

В зависимости от числа функциональных групп в молекулах мономеров различают линейную и трехмерную поликонденсацию.

При поликонденсации бифункциональных мономеров образуются высокомолекулярные соединения с линейным строением макромолекул, имеющих на концах те же функциональные группы, что и исходные мономеры, и такая поликонденсация называется *линейной*.

Если молекулы одного из реагирующих мономеров содержат больше двух функциональных групп, а другого – не менее двух, то при поликонденсации образуются разветвленные высокомолекулярные соединения трехмерного строения (пространственные полимеры), такую поликонденсацию называют *пространственной* или *трехмерной*. Образование полимеров трехмерной структуры часто начинается с образования линейных промежуточных продуктов, которые только на завершающем этапе сшиваются в пространственную сетку. Если поликонденсация сопровождается циклизацией, то процесс называется *полициклоконденсацией*.

В зависимости от строения исходных мономеров и способа проведения реакции различают поликонденсацию *равновесную* (обратимую) и *неравновесную* (необратимую).

*Равновесная* поликонденсация характеризуется возможностью протекания обратных реакций, т.е. взаимодействия образовавшихся макромолекул с низкомолекулярным продуктом, приводящих к распаду полимерных цепей. Равновесную поликонденсацию осуществляют в условиях, близких к равновесным, и для сдвига поликонденсационного равновесия в сторону образования полимера из реакционной среды необходимо удалять низкомолекулярные продукты реакции.

*Неравновесная* поликонденсация характеризуется отсутствием обратных реакций, поэтому равновесие смещено в сторону образования полимера. Неравновесную поликонденсацию проводят в условиях, далеких от равновесия, и получают полимеры такого химического строения, которые не способны к гидролизу и другим деструктивным превращениям при взаимодействии с низкомолекулярными продуктами реакции. Неравновесной поликонденсацией получают феноло- и карбамидо-альдегидные полимеры, а также полиэфиры и полиамиды.

## **2.2 Основные отличия поликонденсации от полимеризации**

Можно выделить несколько принципиальных отличий поликонденсации от полимеризации:

1) Поликонденсация – ступенчатый процесс, протекающий по механизму замещения. Промежуточные продукты на отдельных стадиях процесса поликонденсации могут быть выделены и охарактеризованы. Полимеризация – цепной процесс, идущий по механизму присоединения, промежуточные продукты практически невозможно выделить.

2) Полимеризация не сопровождается выделением низкомолекулярных продуктов; при поликонденсации это происходит в большинстве случаев.

3) Выделение низкомолекулярного продукта приводит к двум особенностям: во-первых, химическая структура повторяющегося звена молекулярной цепи полимера, полученного поликонденсацией, не соответствует составу исходных мономеров; во-вторых, выделяющийся низкомолекулярный продукт реакции может взаимодействовать с возникающей полимерной молекулой с образованием при этом исходных веществ. Это означает нарушение установившегося равновесия реакции. Сместить его в сторону образования полимера можно, удаляя из сферы реакции низкомолекулярный продукт.

4) При полимеризации молекулярная масса полимера, как правило, не зависит от продолжительности реакции; при поликонденсации она увеличивается по мере протекания реакции.

Ступенчатая полимеризация отличается от радикальной и ионной полимеризации следующими закономерностями:

- связывание мономерных звеньев происходит за счет миграции атомов или атомных групп на каждой стадии реакции;
- образующиеся промежуточные продукты устойчивы и могут быть выделены из сферы реакции на любой стадии присоединения;
- каждая стадия роста полимерной цепи протекает с высокой энергией активации;
- обменные процессы практически отсутствуют;
- ступенчатая полимеризация часто протекает в присутствии гидролитических реагентов (вода, кислоты, основания). Вещества, способствующие полимеризации, называются *активаторами*;
- молекулярная масса полимеров увеличивается с повышением температуры и продолжительности процесса.

Методом ступенчатой полимеризации получают сравнительно ограниченное число высокомолекулярных соединений, однако среди них имеются такие важные полимеры, как поликапролактам, полиформальдегид, полиуретаны, полимочевины, эпоксидные олигомеры и др.

### 2.3 Способы проведения поликонденсации

Основными способами проведения процессов поликонденсации являются: в расплаве, в растворе, на границе раздела фаз (межфазная) и в твердой фазе.

**Поликонденсация в расплаве.** Это способ проведения поликонденсации (как правило, равновесной) в отсутствие растворителя или разбавителя; образующийся полимер находится в расплавленном состоянии. Исходные вещества (и иногда катализатор) нагревают при температуре, на 10-20 °С превышающей температуру плавления (размягчения) образующегося полимера (обычно при 200-400 °С). Во избежание окисления мономеров и термоокислительной деструкции полимера процесс вначале проводят в атмосфере инертного газа (часто осушенного), а заканчивают в вакууме для более полного удаления низкомолекулярных продуктов реакции и смещения равновесия в сторону образования высокомолекулярного полимера. Образующийся полимер находится в расплавленном состоянии, и его сразу подают в аппараты для последующей переработки.

**Преимущества способа:** возможность применять мономеры с пониженной реакционной способностью, а также сравнительная простота технологической схемы, высокие выход и степень чистоты образующегося полимера, возможность формования из полученного расплава полимера волокон и пленок.

**Недостатки:** необходимость использования термически устойчивых мономеров и проведения процесса при высоких температурах, длительность процесса, использование катализаторов.

Для получения полимеров с высокой ММ необходимо соблюдать стехиометрическое соотношение мономеров. Это соотношение может нарушаться по следующим причинам:

- 1) разложение функциональных групп одного из мономеров при высоких температурах (декарбоксилирование или окисление);
- 2) унос части более летучего мономера током инертного газа или его испарение (возгонка) в вакууме.

Во избежание этого в начале процесса поддерживают минимально необходимую температуру и повышают её после превращения основной массы мономеров в олигомеры.

Поликонденсация в расплаве – практически единственный промышленный способ синтеза алифатических полиамидов и сложных полиэфиров (например, полиамида-6,6 и полиэтилентерефталата). Её осуществляют по периодической и непрерывной схемам. В первом случае процесс проводят в автоклаве, выдавливая из него готовый полимер азотом через обогреваемый вентиль. Непрерывный процесс проводят в U- и L-образных, а также трубчатых реакторах, снабженных на выходе полимера шнековой мешалкой, обеспечивающей эффективное перемешивание расплава и его выдавливание через фильеру в виде моноволокна, жгута или пленки. Трубчатый аппарат не нуждается в мешалке, так как процесс проходит в тонком слое.

***Поликонденсация в растворе.*** Это способ проведения поликонденсации, при котором момеры и образующийся полимер находятся в растворе в одной фазе. Возможны различные варианты метода, когда мономер и (или) полимер частично растворимы в реакционной среде. Для получения полимеров высокой ММ момеры и полимер должны, как правило, полностью растворяться в реакционной среде, что достигается использованием смеси двух и более растворителей или повышением температуры реакции. Обычно процесс проводят при 25-250 °С. Получаемый полимер может образовывать термодинамически неустойчивые (метастабильные) растворы или лиотропные жидкокристаллические системы. После выпадения полимера из такого раствора заново растворить его в данном растворителе не удастся. В выпавшем в осадок кристаллическом полимере, не набухающем в реакционном растворе, рост макромолекул прекращается; в аморфном полимере, способном к набуханию – продолжается. Выпадение из реакционного раствора полимера может приводить к его кристаллизации.

***Преимущества способа:*** возможность проведения процесса при сравнительно

невысоких температурах; способность растворителя выполнять функции катализатора; хорошая теплопередача; возможность непосредственного использования полученных растворов полимеров для изготовления пленок и волокон.

*Недостатки:* присутствие растворителя снижает скорость реакции и молекулярную массу полимера.

Отличительная особенность – влияние природы растворителя на молекулярную массу и структуру образующегося полимера. Известны примеры, когда растворитель (пиридин, третичные амины, NN-диметилацетамид, N-метилпирролидон и др.) связывает кислоту, образующуюся в реакции, например при *полиэтерификации* или *полиамидировании*. Растворитель и содержащиеся в нем примеси, например  $H_2O$ , могут вызывать протекание побочных реакций, приводящих к блокированию функциональных групп.

При равновесной (обратимой) поликонденсации в растворе процесс проводят при 100-250 °С и применяют растворители, которые хорошо растворяют образующиеся полимеры, а низкомолекулярные продукты реакции – плохо. Температура кипения таких растворителей должна быть выше, чем у низкомолекулярных продуктов реакции. Иногда используют растворители, образующие с низкомолекулярным продуктом реакции азеотропную смесь, температура кипения которой ниже, чем у растворителя (*азеотропная поликонденсация*). В промышленности этот процесс применяют редко. Первая стадия производства ряда сложных полиэфиров, например полиэтилентерефталата, представляет собой разновидность равновесной поликонденсации в растворе, когда растворителем служит один из мономеров (в данном примере – этиленгликоль), взятый в избытке. Неравновесную (необратимую) поликонденсацию в растворе подразделяют на низко- и высокотемпературную – температуры процесса соответственно ниже 100 °С и выше 100 °С (чаще до 200 °С). Разновидность низкотемпературной поликонденсации в растворе – эмульсионная поликонденсация, когда образование полимера происходит в

органической фазе водно-органической гетерогенной системы. Выделяющийся  $\text{HNaI}$  нейтрализуют в водной фазе карбонатами или гидроксидами щелочных металлов. В промышленности неравновесную поликонденсацию в растворе используют в производстве полиамидов, поликарбонатов, полиарилатов, полигетероариленов и осуществляют по периодической схеме.

**Межфазная поликонденсация.** Это процесс получения полимеров, происходящий на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей, реже – жидкости и газа или твердого вещества и жидкости. Одной из фаз чаще всего бывает водный раствор мономера, другой – раствор второго мономера в органическом растворителе.

Межфазная поликонденсация – неравновесный процесс; скорость ее определяется диффузионными факторами. Поэтому с целью увеличения поверхности (границы) раздела фаз процесс проводят при высоких скоростях перемешивания в присутствии эмульгаторов (ПАВ, чаще – щелочных солей сульфокислот). В межфазной поликонденсации используют реакционноспособные мономеры (дихлорангидриды кислот вместо самих кислот или их эфиров, диизоцианаты и др.), проводят ее за короткое время (минуты), обычно при комнатной температуре. При синтезе методом межфазной поликонденсации, например, полиамидов дихлорангидрид кислоты растворяют в органическом растворителе, не смешивающемся с водой, в которой растворяют другой мономер – диамин. Чаще всего используют бензол, ксилол, хлороформ и другие ароматические или алифатические хлорированные и нехлорированные растворители. В момент взаимодействия растворов на границе раздела фаз образуется пленка, при непрерывном удалении которой приводятся во взаимодействие новые порции мономеров. Если в реакции выделяются низкомолекулярные вещества, отрицательно влияющие на процесс, в реакционную среду вводят соответствующие акцепторы, например в случае выделения  $\text{HCl}$  добавляют  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; сильные основания используют в синтезе поликарбонатов и полиарилатов для перевода бисфенолов в их более

реакционноспособную феноксидную форму.

Интенсивные исследования в области межфазного катализа позволили применить четвертичные аммониевые соединения и краун-эфиры в качестве эффективных катализаторов межфазной поликонденсации. Это обеспечивает интенсификацию процесса, получение полимеров более высокой молекулярной массы и использование в межфазной поликонденсации менее реакционноспособных мономеров.

Межфазная поликонденсация – эффективный препаративный метод получения разнообразных полимеров, например поликарбонатов, полиарилатов, полиамидов, полиуретанов.

Использование межфазной поликонденсации в промышленности ограничено вследствие необходимости применения больших объемов жидких фаз, регенерации органических растворителей и утилизации побочно образующихся неорганических солей, которые ввиду трудного удаления ухудшают свойства полимера.

*Преимущества способа:* проведение поликонденсации при комнатной температуре и высокая скорость реакции.

*Недостатки:* необходимо использовать дорогостоящие мономеры с высокой реакционной способностью.

***Поликонденсация в твёрдой фазе.*** Способ проведения поликонденсации, когда мономеры или олигомеры находятся в кристаллическом или стеклообразном состоянии и образуется твердый полимер. Возможна разновидность твердофазной поликонденсации, когда в ходе ее исходные вещества плавятся или размягчаются. По многим признакам (условия проведения, закономерности процесса) твердофазная поликонденсация похожа на поликонденсацию в расплаве. Подробно изучена твердофазная поликонденсация алифатических  $\omega$ -аминокислот, для которых характерно наличие автокатализа вследствие увеличения в ходе реакции поверхности раздела мономер-полимер, на которой молекулы мономера более подвижны, чем в кристалле.

Метод используют для получения полигетероариленов из высокореакционноспособных мономеров. Проводя процесс под давлением в пресс-форме, совмещают синтез полимера и формование изделия. Таким способом, в частности, получают монолитные изделия из полиимидов, поли(ароилден-бис-бензимидазолов).

Важная разновидность твердофазной поликонденсации – вторая стадия процесса образования многих *полигетероариленов*, осуществляемая в пленках или волокнах, сформованных из предварительно полученных промежуточных высокомолекулярных полимеров (форполимеров). Это – термический процесс внутримолекулярной полициклизации, проводимой в токе инертного газа или вакууме при температурах, лежащих обычно ниже температуры стеклования промежуточного полимера (например, полиамидокислоты) или выше её, но ниже температуры стеклования или температуры размягчения конечного полигетероарилена. В отдельных случаях (например, при превращении полигидразидов в поли-1,3,4-оксадиазолы) наблюдается кинетическое торможение процесса из-за повышения температуры стеклования в ходе циклизации; тогда прибегают к ступенчатому повышению температуры. Иногда полициклизация сопровождается твердофазной поликонденсацией по концевым функциональным группам макромолекул, приводя к повышению молекулярной массы полимера. Проведение поликонденсации в твердой фазе имеет большое значение для синтеза полимеров из мономеров, разлагающихся при температуре плавления и для получения высокоплавких полимеров, температура плавления которых выше температуры их разложения.

Характеристические особенности способов проведения поликонденсации представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Сравнение способов проведения поликонденсации

| Характеристики поликонденсации     | Способ проведения поликонденсации   |  |   |  |
|------------------------------------|---|--|---|--|
|                                    | <i>Поликонденсация в расплаве</i>   | <i>Поликонденсация в растворе</i>  | <i>Межфазная поликонденсация</i>  | <i>Поликонденсация в твердой фазе</i>  |
| <b>Тип системы</b>                 | Гомогенная система  | Гомогенная система. Если полимер нерастворим в растворителе, система становится гетерогенной                         | Гетерогенная система. Необходим контроль за перемешиванием и стабилизатор для поддержания стабильной системы  | Гетерогенная система   |
| <b>Вязкость среды</b>              | Вязкость среды увеличивается очень быстро, и при глубоких конверсиях массоперенос весьма затруднен. Удаление побочного продукта затруднительно на глубоких конверсиях | Вязкость среды увеличивается медленно. Удаление побочного продукта несложно при соответствующем подборе растворителя | Вязкость среды увеличивается очень быстро. Удаление побочного продукта несложно при соответствующем подборе растворителя  | Понятие вязкости неприменимо. Удалению побочного продукта способствует проведение процесса в токе инертного газа |
| <b>Диссипация тепла</b>            | Не экзотермична. Однако осуществление теплопереноса на заключительных этапах затруднительно   | Не экзотермична. Теплоперенос осуществляется равномерно  |   | Эндотермический процесс. Требуется больших затрат тепла  |
| <b>Время реакции</b>               | Требуется продолжительного времени для достижения глубоких конверсий  |  | Высокие степени превращения достигаются быстро (близки к 100%)  | Требуется продолжительного времени для достижения глубоких конверсий   |
| <b>Молекулярная масса продукта</b> | Пригодна для получения продуктов высокой молекулярной массы   |  | Получение продуктов высокой молекулярной массы при низких температурах. При повышении $t^{\circ}\text{C}$ молекулярная масса и выход продукта резко уменьшаются | Получение продуктов не очень высокой молекулярной массы  |
| <b>Применение</b>                  | Используют для проведения радикальной поликонденсации   |  | Используют для проведения ионной поликонденсации  | Используют для радикальной поликонденсации   |
| <b>Выделение продукта</b>          | Продукт содержит минимум примесей. Очистка полимера от мономера и побочных осложняется, так как полимер застывает при обычной температуре                             | Продукт обычно содержит примеси растворителя   |   | Продукт не выделяют, сразу формируют изделие.  |

### 3 ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ ХИМИЧЕСКИМ ПРЕВРАЩЕНИЕМ

Имеющиеся в полимерных молекулах функциональные группы могут вступать в самые разнообразные химические реакции с образованием продуктов, обладающих совершенно новыми свойствами, что открывает и новые возможности их практического применения. Химические превращения в полимерных цепях – область науки о полимерах, начало развития которой относится к временам даже более ранним, чем время собственно разработки научных основ полимеризации и поликонденсации. Достаточно вспомнить реакции модификации хлопковой целлюлозы – получение целлулоида и пироксилина или нитроцеллюлозы.

В настоящее время химические реакции полимеров используются не только для модификации свойств полимеров, но и для получения новых полимеров, которые невозможно получить никакими другими способами.

Химические реакции, в которых могут участвовать полимеры, не отличаются от классических реакций низкомолекулярной химии, однако вследствие больших размеров макромолекул и сложности их строения имеют специфические особенности. Основными отличиями реакций полимеров от реакций низкомолекулярных соединений являются:

– для полимеров возможны реакции, не присущие низкомолекулярным соединениям, например, деполимеризация и внутримолекулярная циклизация;

– в отличие от реакций низкомолекулярных соединений, когда конечные и промежуточные продукты реакций можно отделить от исходных соединений, в случае реакций полимеров конечные и промежуточные продукты входят в состав одной и той же макромолекулы и их невозможно разделить.

Например, при этерификации низкомолекулярного спирта на каждой стадии реакции в системе находятся спирт, кислота, сложный эфир и вода, которые могут быть разделены, а при этерификации поливинилового спирта (ПВС) промежуточными продуктами реакции являются сополимеры, содержащие

гидроксильные и сложноэфирные группы, которые невозможно разделить.

Химические реакции макромолекул могут осуществляться как направленно, так и самопроизвольно в процессе синтеза, переработки и эксплуатации полимеров под действием жесткого облучения, кислорода и озона воздуха, тепла, химических и механических воздействий.

Основными разновидностями химических превращений полимеров являются:

- реакции, протекающие без изменения степени полимеризации (внутримолекулярные и полимераналогичные превращения);
- реакции, приводящие к увеличению степени полимеризации (сшивание и отверждение полимеров, получение блок- и привитых сополимеров);
- реакции, приводящие к уменьшению степени полимеризации (деструкция полимеров).

Весьма распространённым приёмом химической модификации является введение реакционноспособных функциональных групп, не содержащихся в исходном полимере.

Полимераналогичные превращения – это химические реакции макромолекул с низкомолекулярными соединениями, которые не изменяют длины и строения основной цепи, но изменяют природу функциональных групп.

Основными назначениями полимераналогичных превращений являются следующие.

1) Получение полимеров, которые невозможно синтезировать из мономеров, которые не известны или трудно синтезируемые, не способны полимеризоваться или плохо полимеризуются. В этом случае полимераналогичные превращения являются единственным методом получения желаемого полимера.

Так, поливиниловый спирт получают гидролизом поливинилацетата (ПВА), потому что мономер для синтеза ПВС – виниловый спирт ( $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{OH})$ ) не существует в свободном виде, а сразу превращается в уксусный альдегид. Поэтому полимеризацией мономера невозможно получить ПВС, а гидролиз ПВА при полном его завершении приводит к получению ПВС.

2) Получение полимеров с новыми свойствами за счёт химических превращений функциональных групп макромолекул (химическая модификация полимеров). В промышленности реакции полимераналогичных превращений используются для получения простых и сложных эфиров целлюлозы (ацетата, нитрата и др.), ПВС, хлорированных ПЭ и ПВХ.

Внутримолекулярные реакции – это реакции функциональных групп или атомов одной макромолекулы, которые приводят к изменению строения макромолекул. Внутримолекулярные реакции осуществляются под действием физических факторов (тепла, света, излучений высокой энергии), а также химических реагентов, например, остатков катализатора или инициатора.

Основным назначением внутримолекулярных превращений является синтез и модификация полимеров. Так получают термостойкие полимеры (полиимиды, полиимидазолы и полиоксадиазолы) и полимеры с полупроводниковыми свойствами, которые не могут быть получены полимеризацией и поликонденсацией.

Различают несколько типов внутримолекулярных реакций: перегруппировка боковых групп, перегруппировка в основных цепях, изомерные превращения (циклизация, цис-транс-изомеризация, миграция двойных связей в основной цепи, образование насыщенных или ненасыщенных связей, сложные превращения).

Направление и механизм любых химических реакций определяются законами химической термодинамики и условиями процесса. Однако в отличие от свойств низкомолекулярных соединений химические свойства полимеров зависят не только от этих факторов, но и от особенностей строения, в частности, от распределения звеньев в цепи и композиционной неоднородности полимеров, конфигурационных и конформационных взаимодействий, взаимного влияния функциональных групп на их реакционную способность, физического состояния полимера, характера надмолекулярных структур, сегментальной подвижности макромолекул и др.

**Конфигурационный эффект** – это различие в окружении функциональных групп полимера в начале и в конце реакции, которое отражается на направлении и завершенности реакции, на кинетике и механизме реакции.

Расположение функциональных групп по длине цепи также влияет на их химические свойства. Например, макромолекулы поливинилового спирта «нормального» строения (при соединении звеньев по типу «голова к хвосту») не подвергаются деструкции под действием кислорода и йодной кислоты ( $\text{HIО}_4$ ), а макромолекулы ПВС аномального строения (соединение звеньев по типу «голова к голове» или «хвост к хвосту») легко деструктируются.

**«Эффект соседа».** Под этим термином обычно понимают изменение реакционной способности функциональной группы или звена под влиянием уже прореагировавшей группы, расположенной по соседству с данной. Этот эффект имеет место в десятках реакций гидролиза, циклизации, галогенирования, эпоксицирования и многих других и представляет собой наиболее яркий пример влияния полимерной природы реагента на кинетику и механизм макромолекулярных реакций. Например, влияние именно соседней карбоксильной группы подтверждается тем, что при щелочном гидролизе полиэтилакрилата реализуется автокаталитическое ускорение реакции, а в случае сополимеров этилакрилата с бутадиеном эффект ускорения отсутствует, так как звенья этилакрилата (а следовательно, и кислоты) отделены друг от друга инертными звеньями бутадиена.

Прореагировавшие соседние группы могут оказывать и ингибирующее влияние на реакционную способность данной группы. Об этом свидетельствуют, например, данные по щелочному гидролизу полиметакриламида, который не проходит до конца из-за блокирования амидной группы двумя ионизованными карбоксильными группами. Замедляющий эффект соседней прореагировавшей группы был обнаружен также при изучении хлорирования полиэтилена.

**Конформационные эффекты.** Процесс химического превращения макромолекулы одного типа и строения в макромолекулы другого типа и

строения связан с изменением формы макромолекулы, поскольку меняются ее химический состав, характер внутри- и межмолекулярного взаимодействия, потенциальные барьеры вращения и др. Если для осуществления той или иной реакции необходимо сближение на определенное расстояние функциональных групп макромолекулы, разделенных десятками звеньев, то произойдет реакция или нет, будет зависеть от того, реализуется ли необходимая для этого сближения конформация. Конформация и степень свернутости макромолекулярного клубка определяют, с одной стороны скорость, с которой низкомолекулярный реагент достигает реакционноспособных групп полимера, а с другой стороны – равновесную концентрацию этого реагента вблизи активных групп. Конформация цепи, обеспечивающая доступность реагента к функциональным группам в начале процесса, может уже не реализоваться на более поздних стадиях, и реакция замедлится. Возможны и обратные случаи – ускорение реакции за счет разворачивания цепи.

**Концентрационный эффект.** Изменение локальной концентрации реагирующих групп около макромолекулы по сравнению со средней их концентрацией в растворе может изменять скорость реакции. Например, при замене низкомолекулярного катализатора – толуолсульфокислоты на высокомолекулярный катализатор – полистиролсульфокислоту скорость реакции гидролиза этилацетата существенно возрастает.

**Надмолекулярные эффекты,** как правило, тесно связаны с конформационными, и разделить их чрезвычайно сложно. В полимерах в результате межмолекулярных взаимодействий макромолекулы вступают во взаимодействие друг с другом и образуют агрегаты различной степени сложности и с различным временем жизни. В ряде случаев отдельные макромолекулы объединяются во вторичные образования, вторичные – в образования третьего порядка. *Надмолекулярной структурой* называется физическая структура полимеров, обусловленная различными видами упорядочения во взаимном расположении макромолекул. Наличие надмолекулярных образований приводит к

уменьшению скорости диффузии низкомолекулярного реагента к функциональным группам полимера. Например, реакция функциональных групп целлюлозы зависит от предварительной её обработки – «активации». Гидрообработка целлюлозы приводит к набуханию её в воде, что повышает доступность гидроксильных групп полимера для осуществления дальнейшей реакции ацетилирования или нитрования. В рассматриваемом случае гидрообработка разрушает надмолекулярную структуру целлюлозы.

В качестве примера влияния надмолекулярных образований на химические свойства можно привести реакцию хлорирования полиэтилена (ПЭ). Реакция преимущественно протекает в аморфных областях полимера и осуществляется быстрее, чем в кристаллических областях полимера.

Другая реакция – термоокислительная деструкция полипропилена (ПП) в основном протекает в аморфных областях полимера, нежели в кристаллических. В аморфных областях более рыхлая упаковка макромолекул по сравнению с кристаллическими областями. Поэтому в аморфных областях доступность функциональных групп или их звеньев для реакции с низкомолекулярными реагентами больше, чем в кристаллических областях.

*Электростатический эффект.* Такие эффекты проявляются при взаимодействии заряженной макромолекулы с заряженным низкомолекулярным реагентом. Скорость реакции возрастает при взаимодействии разноименно заряженных реагентов и уменьшается для одноименно заряженных реагентов.

В заключение следует отметить, что все перечисленные эффекты редко проявляются отдельно, в чистом виде. В большинстве случаев макромолекулярная реакция сопровождается одновременно несколькими эффектами и поэтому выделение отдельных из них не всегда возможно. Это осложняет изучение кинетики и механизма химических превращений полимеров.

## 4 ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

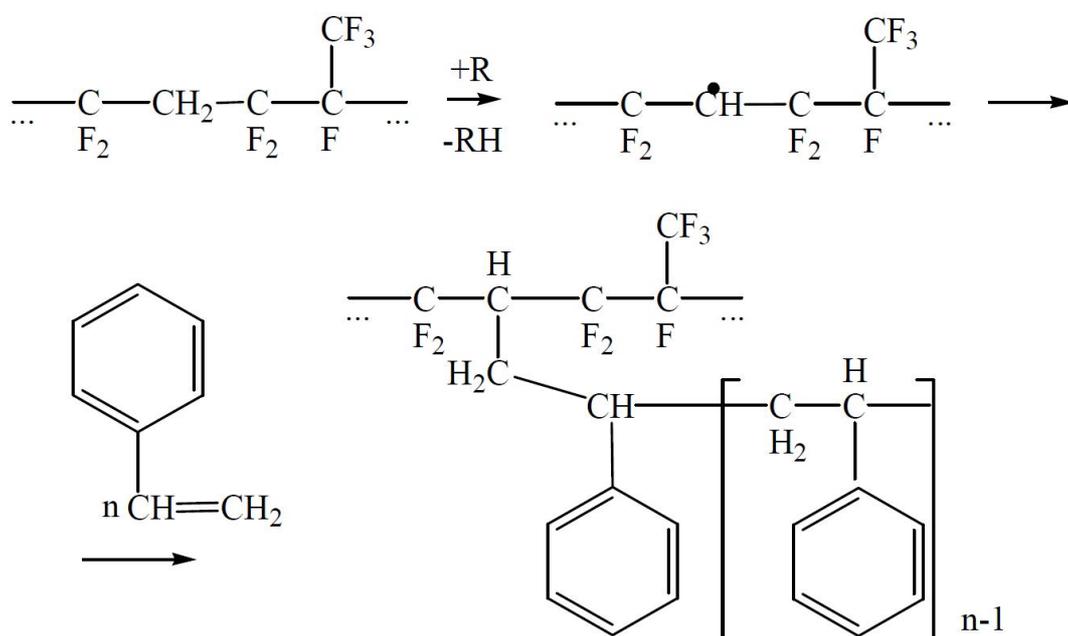
#### Привитая сополимеризация стирола с фторкаучуком СКФ-26

**Цель работы:** получить привитой сополимер стирола с фторкаучуком СКФ-26 и определить степень прививки.

**Реактивы:** пленка из каучука СКФ-26; стирол; пероксид бензоила; бензол.

**Оборудование и химическая посуда:** колба со шлифтом – 100 мл; водяная баня; электрическая плитка с закрытой спиралью; термошкаф.

**Схема реакции:**



**Ход работы:** Предварительно взвешенную пленку фторкаучука СКФ-26 помещают в колбу с 12,5 мл стирола, закрывают колбу пробкой и нагревают реакционную массу в течение одного часа при температуре 70 °С на водяной бане. Затем к реакционной массе добавляют 0,05 г пероксида бензоила, закрывают пробкой и в течение четырех часов при температуре 70 °С проводят прививку стирола на фторкаучук. По окончании прививки пленку извлекают из колбы. Отмывают от гомополимера бензолом и сушат до постоянного веса. По привесу пленки определяют количество привитого сополимера.

**Результаты работы:** определить степень прививки.

### Контрольные вопросы:

1. Физико-химические свойства фторкаучуков.
2. Физико-химические свойства стирола.
3. Охарактеризуйте схему привитой сополимеризации.
4. Какие соединения используются в качестве инициаторов привитой сополимеризации?
5. Условия проведения привитой сополимеризации.
6. Как изменяются свойства фторкаучука после прививки?
7. Как определить степень прививки?

Техника безопасности при проведении привитой сополимеризации стирола с фторкаучуком СКФ-26.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

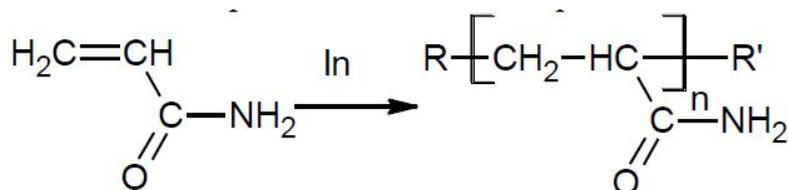
Получение полиакриламида методом растворной полимеризации

**Цель работы:** ознакомление с вариантом технологии растворной полимеризации.

**Реактивы:** акриламид технический, персульфат аммония.

**Оборудование и химическая посуда:** 4-горлый стеклянный реактор с мешалкой, термометр, обратный холодильник, капельная воронка.

Акриламид легко полимеризуется с образованием линейного высокомолекулярного полимера под действием радикальных и ионных инициаторов, ультрафиолетового и радиационного излучения, ультразвука и электрического тока. Упрощенно радикальная полимеризация может быть представлена **схема реакции:**



**Ход работы:** В стеклянный реактор загружают 25 мл 20%-ного водного раствора акриламида. К раствору добавляют 0,5 % от массы мономера персульфата калия. Выдерживают полученную реакционную массу при температуре до 50 °С 2,5-3,0 часа. В результате полимеризации бесцветная подвижная реакционная масса превращается в вязкий прозрачный полимер. Выход продукта определяют одним из способов:

1) реакционную массу после полимеризации высаживают в ацетоне, спирте или кетоне. Полученный осадок промывают, фильтруют, сушат, взвешивают.

2) Взвешивают реакционную массу после полимеризации. Взвешивают чашку Петри, измеряют массу 10 мл раствора полиакриламида в чашке Петри и сушат при 105 °С в течение 1ч, взвешивают чашку Петри после сушки. По разнице масс определяют массу полимера в г, содержащегося в 10 мл раствора.

$$m = m_{\text{ч.П.с.}} - m_{\text{ч.П.}}$$

где  $m_{\text{ч.П.}}$  – масса чашки Петри с раствором полимера, г;

$m_{\text{ч.П.с.}}$  – масса чашки Петри после сушки с пленкой из полиакриламида, г.

После чего по пропорции определяют количество полимера, содержащегося во всем объеме реакционной массы.

**Результаты работы:** определить выход полиакриламида.

**Контрольные вопросы:**

1. Понятие о процессах полимеризации.
2. Понятие о радикальной полимеризации, элементарные реакции радикальной полимеризации.
3. Реакция роста, обрыва и передачи цепи. Основные мономеры и инициаторы, используемые в радикальной полимеризации при различных температурах.
4. Способы осуществления радикальной полимеризации. Особенности эмульсионной и суспензионной полимеризации.
5. Сравнение радикальной и ионной полимеризации. Типы активных

центров в ионной полимеризации.

6. Анионная полимеризация (АП). Типичные мономеры и катализаторы.
7. Катионная полимеризация (КП). Типичные мономеры и каталитические системы.
8. Практическое значение процессов катионной полимеризации.
9. Ионно-координационная полимеризация (ИКП).

### ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

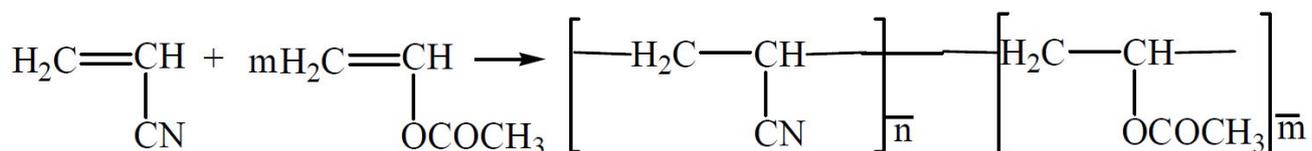
Получение сополимера акрилонитрила винилацетатом

**Цель работы:** получить сополимер акрилонитрила с винилацетатом.

**Реактивы:** винилацетат ( $T_{\text{кип}} = 73\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{кип}} = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\rho = 0,9342\text{ г/см}^3$ ,  $\text{ММ}=86,05$ ) – 15 г; нитрил акриловой кислоты ( $T_{\text{кип}} = 77,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $d_4^{20} = 0,8060$ ,  $\text{ММ} = 53,06$ ) – 10 г; динитрил азоизомасляной кислоты – 0,05 г; диметилфармамид – 100 г.

**Оборудование и химическая посуда:** стаканы емкостью 100 мл – 2 шт.; водяная баня; кювета или чашки Петри; электрическая плитка с закрытой спиралью; термостат.

**Схема реакции** сополимеризации акрилонитрила винилацетатом:



**Ход работы:** Инициатор растворяют в одном из мономеров, добавляют второй мономер. В колбу прибора вливают диметилформамид и приготовленную смесь мономеров с инициатором. Раствор нагревают в течение 2 часов при перемешивании на водяной бане при  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  до образования вязкого сиропа.

Раствор сополимера используют для изготовления пленки. Кювету для полива пленки (или чашку Петри) тщательно отмывают, высушивают и протирают мягкой тканью. Затем ее устанавливают по уровню в вытяжном шкафу и наливают раствор сополимера слоем толщиной 4-5 мм.

Растворитель испаряют до образования пленки, затем помещают кювету в термостат и выдерживают при 80 °С до образования прочной пленки. Пленку аккуратно снимают с подложки, вырезают стандартные лопатки и определяют предел прочности при растяжении.

**Результаты работы:** получить сополимер акрилонитрила с винилацетатом, определить предел прочности при растяжении.

**Контрольные вопросы:**

1. Физико-химические свойства полиакрилонитрила.
2. Физико-химические свойства поливинилацетата.
3. Как влияет на сополимеризацию технический способ получения сополимеров?
4. Влияет ли полярность мономеров на сополимеризацию?
5. Как влияют константы сополимеризации на состав сополимера?
6. Где выше активность мономеров при радикальной или ионной сополимеризации?
7. Где используется сополимер акрилонитрила с винилацетатом?
8. Техника безопасности при получении сополимера акрилонитрила с винилацетатом.

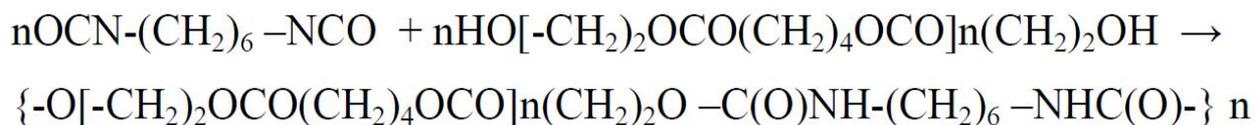
#### ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

Получение полиуретана из полиэтиленгликольадипината и  
гексаметилендиизоцианата

**Цель работы:** получить полиуретана из полиэтиленгликольадипината и гексаметилендиизоцианата

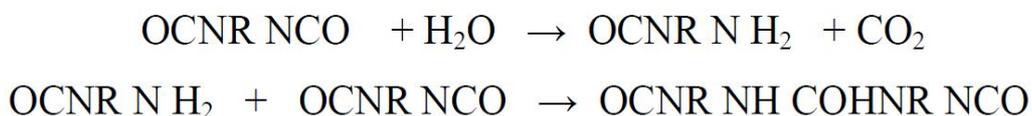
**Реактивы:** полиэфир – 10 г; гексаметилендиизоцианат ( $T_{\text{кип}} = 127 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{пл}} = 67 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\rho = 1,046 \text{ г/см}^3$ ) – 3,9 г; глицерин – 0,33 мл.

**Оборудование и химическая посуда:** круглодонная колба; мешалка; термометр на 250 °С; пипетка; песчаная баня; термостат; форма.

**Схема реакции:**

Полученный продукт представляет собой вязкую массу, затвердевающую при комнатной температуре. Молекулярная масса продукта порядка 5000. Дальнейшее увеличение молекулярной массы полиэфиизоцианата осуществляется взаимодействием его с водой, диаминами или гликолями.

При взаимодействии с водой одна из изоцианатных групп превращается в аминогруппу, которая затем взаимодействует с изоцианатной группой другой молекулы, образуя карбамидные связи:



При взаимодействии с гликолями происходит образование уретановых связей:

$$2\text{OCNR NCO} + \text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH} \rightarrow \text{OCNR NH OCO}(\text{CH}_2)_n\text{OCONHR NCO}$$

При взаимодействии с диаминами, как и при реакции с водой, образуются карбамидные связи:



По образовавшимся в результате этих реакций связям (карбамидным и уретановым), а также за счет концевых изоцианатных групп можно осуществлять структурирование полимера за счет присутствующего в реакционной среде избытка изоцианата.

**Ход работы:** Взаимодействие полиэфира с гексаметилендиизоцианатом осуществляется в круглодонной колбе, снабженной мешалкой и термометром. 10 г полиэфира помещают в колбу нагревают при температуре 110 °С в течение одного часа. Затем охлаждают колбу до 60 °С и вводят пипеткой расчетное количество гексаметилендиизоцианата, и при 80 °С выдерживают смесь при перемешивании в течение 30 минут. Затем вводят сшивающий агент – глицерин и

заливают полимер в форму. Отверждение полиуретана проводят в термостате в течение 5 часов при температуре 120 °С.

**Результаты работы:** определить выход полимера, температуру размягчения, индекс расплава.

**Контрольные вопросы:**

1. Назовите исходные продукты для синтеза уретановых каучуков.
2. Физико-химические свойства уретановых каучуков.
3. Где применяются уретановые каучуки ?
4. Охарактеризуйте методы удлинения молекулярной цепи полиэфиризоцианатов.
5. Напишите химическую схему получения полиэфиризоцианатов.
6. Перечислите недостатки полиуретанов.
7. Техника безопасности при получении полиуретанов.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5

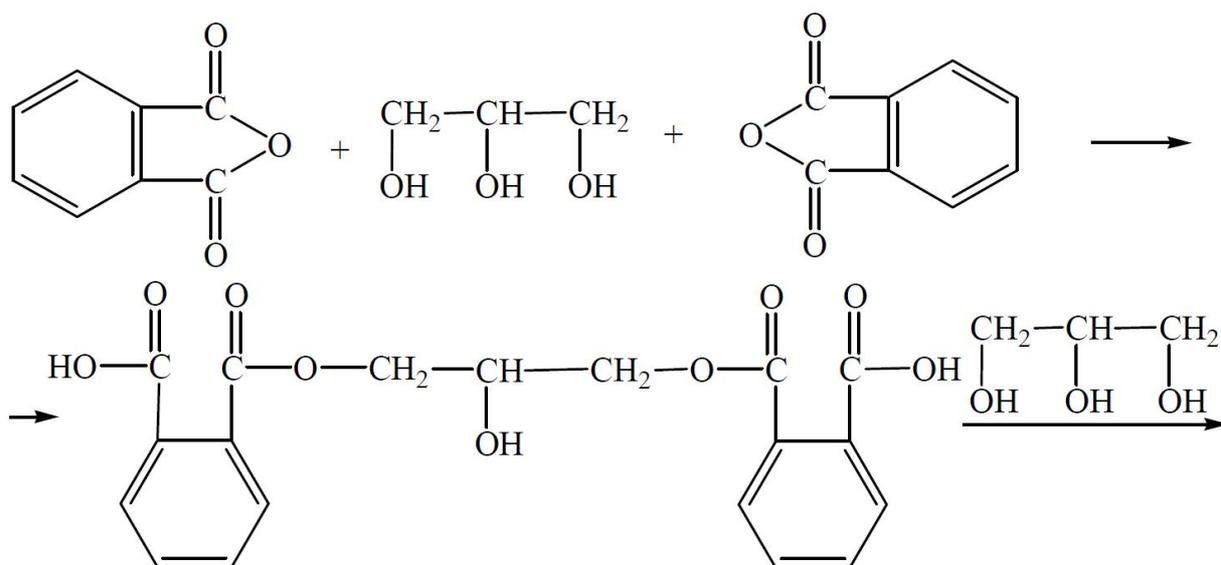
Получение насыщенного сложного полиэфира из фталевого ангидрида и глицерина

**Цель работы:** получить полиэфир путем поликонденсации фталевого ангидрида и глицерина. Определить кислотное число и молекулярной массы полимера.

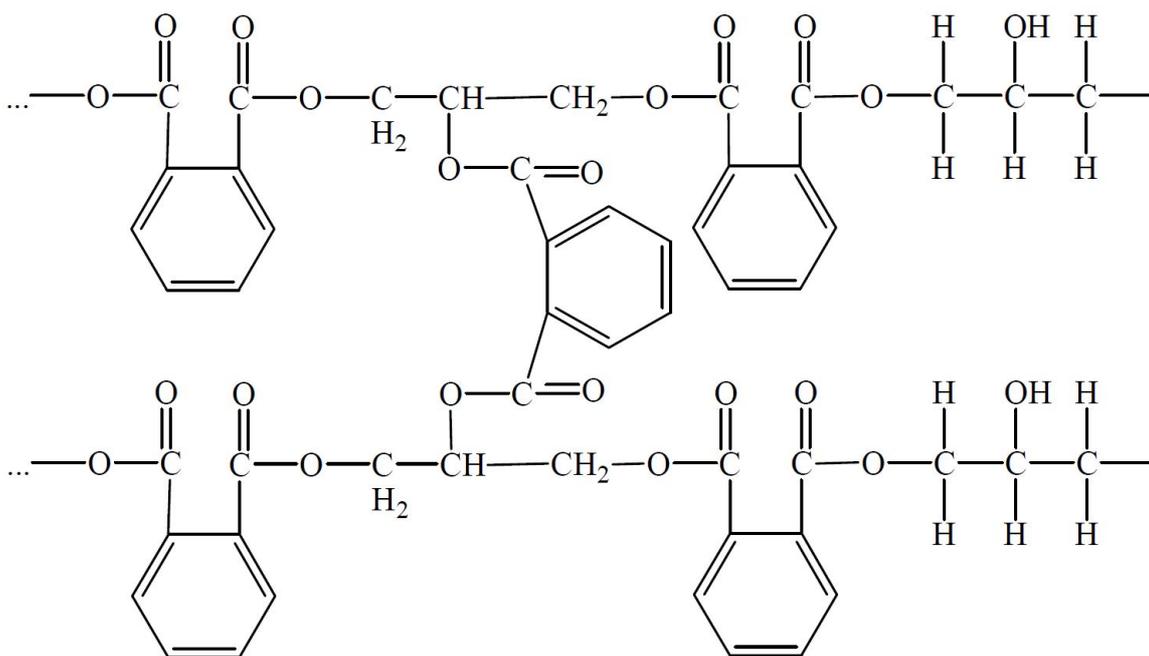
**Реактивы:** фталевый ангидрид  $C_8H_4O_3$  ( $T_{кип} = 284,5$  °С,  $T_{пл} = 233-235$  °С,  $\rho = 1,527$  г/см<sup>3</sup>) – 2,96 г; глицерин безводный ( $T_{кип} = 290$  °С,  $T_{пл} = 17,9$  °С,  $\rho = 1,264$  кг/м<sup>3</sup>,) – 1 мл; водный раствор КОН 0,1 н.; индикатор фенолфталеин; ацетон.

**Оборудование и химическая посуда:** прибор для поликонденсации легко взрывающихся веществ; конические колбы 250 мл – 5 шт; цилиндр 50 мл – 1 шт; бюретка на 25 мл – 1 шт.; стеклянная палочка, силиконовая баня, термометр на 250 °С, аналитические весы.

**Схема реакции:** получения полиэфира из фталевого ангидрида и глицерина:



При нагревании выше 200 0 °С вступает в реакцию менее реакционноспособная вторичная гидроксильная группа и образуются «сшивки» между молекулами полимера:



Так же реагирует кислый эфир.

Поперечные связи могут также образоваться вследствие конденсации гидроксидов и возникновения простой эфирной связи.

**Ход работы:** В реакционную колбу помещают фталевый ангидрид и глицерин (в мольном соотношении 3:2 соответственно), соединяют с обратным

холодильником и нагревают на силиконовой бане до 180 °С. Поддерживают эту температуру в течение всего синтеза при периодическом перемешивании для возвращения возгона фталевого ангидрида в реакционную смесь. По мере нагревания неоднородная вначале смесь начинает постепенно превращаться в однородную массу, а через 1,5-2 часа от начала нагревания продукт приобретает вид густого, некристаллизующегося сиропа, вязкого даже в холодном состоянии.

С целью изучения кинетики процесса поликонденсации в предварительно взвешенную колбу отбирают стеклянной палочкой пробу расплава реакционной массы (0,1-0,3 г) и определяют кислотное число. Первую пробу отбирают сразу же после расплавления фталевого ангидрида, следующие – через каждые 20 мин. Всего отбирают 5 проб. Пробу растворяют в 20 мл ацетона и титруют 0,1 н КОН в присутствии индикатора фенолфталеина (2-3 капли) до появления розовой окраски. Как только проба начинает плохо растворяться в холодном ацетоне, нагревание прекращают, расплав в горячем состоянии выливают в предварительно взвешенную алюминиевую форму. Получается твердый бесцветный прозрачный стеклообразный продукт.

### **Определение кислотного числа**

*Кислотное число* – количество миллиграмм гидроксида калия, необходимое для нейтрализации всех кислых компонентов, содержащихся в 1000 мг исследуемого вещества.

### *Ход работы*

Навеску испытуемого вещества 0,1-0,3 г, взятого с точностью до 0,0001 г, растворяют в колбе в 20 мл растворителя (ацетона) и титруют 0,1н раствором КОН в присутствии фенолфталеина до розовой окраски. Расчет кислотного числа производят по формуле

$$\text{К.ч.} = \frac{V \cdot T \cdot 1000}{g},$$

где V – объем 0,1н КОН, пошедшего на титрование, мл;

g – навеска полимера, г;

$T = 0,028$  (титр 0,1н раствора КОН, если  $K = 1$ ).

**Результаты работы:** Полученные данные эксперимента внести в таблицу 4.

По результатам эксперимента построить график зависимости изменения кислотного числа от времени.

Таблица 4 – Экспериментальные данные синтеза алкидных смол

| Номер опыта | Время полимеризации, мин | Масса навески | Количество раствора КОН в мл, пошедшее на титрование | Кислотное число |
|-------------|--------------------------|---------------|--|-----------------|
| 1           |                          |               |  |                 |
| 2           |                          |               |  |                 |
| 3           |                          |               |  |                 |
| 4           |                          |               |  |                 |
| 5           |                          |               |  |                 |

**Контрольные вопросы:**

1. Физико-химические свойства сложных полиэфиров.
2. Где используются сложные полиэфиры?
3. Напишите химическую схему получения полиэфира.
4. С какой целью модифицируют полиэфиры?
5. Охарактеризуйте равновесную и неравновесную поликонденсацию.
6. От чего зависит степень обратимости реакции поликонденсации?
7. Какие существуют технические способы осуществления поликонденсации?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6

Получение сложного полиэфира из этиленгликоля и адипиновой кислоты

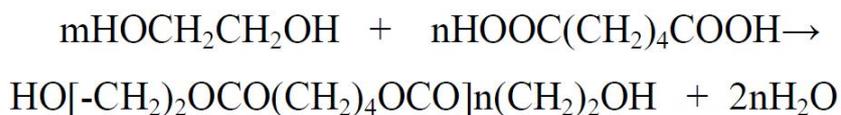
**Цель работы:** получить полиэтиленадипинат путем поликонденсации из этиленгликоля и адипиновой кислоты и провести его анализ.

**Реактивы:** этиленгликоль ( $T_{кип} = 197,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\rho = 1,116 \text{ кг/см}^3$ ) – 8,5 г (8 мл); адипиновая кислота ( $T_{пл} = 151$  при  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) – 20 г.; спиртовой раствор щелочи (КОН) 0,1 н; ацетон; индикатор фенолфталеин.

**Оборудование и химическая посуда:** трехгорловая колба; холодильник; мешалка; силиконовая баня; ловушка Дина и Старка; конические колбы 250 мл – 5 шт; цилиндр 50 мл– 1 шт; бюретка на 25 мл – 1 шт.; стеклянная палочка,

силиконовая баня. термометр на 250 °С, аналитические весы.

**Схема реакции:** получения сложного полиэфира из этиленгликоля и адипиновой кислоты:



Реакция проводится при избытке гликоля. Чтобы полиэфир содержал гидроксильные концевые группы. Полиэфир имеет ММ 2000 и является легкоразмягчающей смолой с температурой плавления 50 °С, не обладающий никакими каучукоподобными свойствами.

**Ход работы:** Реакцию поликонденсации проводят в трехгорловой колбе, снабженной холодильником, термометром, мешалкой. В колбу вносят 20 г адипиновой кислоты и 8,5 г (8 мл) обезвоженного этиленгликоля. Колбу нагревают на силиконовой бане и в течение двух часов нагревают реакционную массу при 140 °С. Затем температуру повышают до 200 °С. Повышение температуры выше 200 °С недопустимо, так как при этом происходит заметное осмоление продуктов реакции, что оказывает отрицательное влияние на свойства конечного полимера. При более низкой температуре не удастся достаточно полно удалить воду и непрореагировавший гликоль. При этом вода, образующаяся в результате взаимодействия адипиновой кислоты и этиленгликоля, отгоняется и собирается в приемнике.

С целью изучения кинетики процесса поликонденсации в предварительно взвешенную коническую колбу отбирают стеклянной палочкой пробу расплава реакционной массы (0,1-0,3 г) и определяют кислотное число. Первую пробу продукта отбирают сразу же после расплавления адипиновой кислоты, последующие – через каждые 20 мин. Всего отбирают 5 проб. Взятые пробы реакционной массы растворяют в 20 мл ацетона, добавляют 2-3 капли фенолфталеина и титруют 0,5 н раствором КОН до появления розовой окраски.

Скорость процесса определяют также и по количеству выделившейся воды. Для этого ловушку Дина и Старка градуируют с точностью до 1 мм (с помощью

миллиметровой бумаги), через указанные промежутки времени отмечают уровень выделившейся воды, количество которой измеряют после окончания процесса поликонденсации.

По истечении времени образовавшуюся вязкую жидкость в горячем состоянии выливают в предварительно взвешенную алюминиевую форму, где она при остывании в эксикаторе до комнатной температуры превращается в смолообразную массу, после чего снова взвешивают алюминиевую форму. По разности вычисляют массу полученного полиэфира.

### **Определение кислотного числа и молекулярной массы полимера**

*Кислотное число* – количество миллиграмм гидроксида калия, необходимое для нейтрализации всех кислых компонентов, содержащихся в 1000 мг исследуемого вещества.

#### *Ход работы*

Навеску испытуемого вещества 0,1-0,3 г, взятого с точностью до 0,0001 г, растворяют в колбе в 20 мл растворителя (ацетона) и титруют 0,1н раствором КОН в присутствии фенолфталеина до розовой окраски. Расчет кислотного числа производят по формуле

$$K.ч. = \frac{V \cdot T \cdot 1000}{g},$$

где V – объем 0,1н КОН, пошедшего на титрование, мл;

g – навеска полимера, г;

T = 0,028 (титр 0,1н раствора КОН, если K = 1).

Молекулярную массу рассчитывают по формуле

$$M = \frac{56,11 \cdot 1000}{K.ч}$$

**Результаты работы:** Полученные данные эксперимента внести в таблицу 5. По результатам эксперимента построить график зависимости изменения молекулярной массы полимера от времени.

Таблица 5 – Экспериментальные данные синтеза полиэтиленадипината

| Номер опыта | Время полимеризации, мин | Масса навески | Количество раствора КОН в мл, пошедшее на титрование | Кислотное число | Молекулярная масса полимера |
|-------------|--------------------------|---------------|--|-----------------|-----------------------------|
| 1           |                          |               |  |                 |                             |
| 2           |                          |               |  |                 |                             |
| 3           |                          |               |  |                 |                             |
| 4           |                          |               |  |                 |                             |
| 5           |                          |               |  |                 |                             |

### Контрольные вопросы:

1. Чем отличается реакция полимеризации от поликонденсации?
2. Как зависит структура образующихся продуктов от природы исходных мономеров?
3. Как влияет концентрация мономера и температура на процесс поликонденсации?
4. Какие факторы влияют на молекулярную массу поликонденсационных полимеров?
5. Напишите химическую схему получения полиэтиленгликольадипината;
6. Какие используются исходные вещества для получения полиэфира?
7. Почему используется азот или аргон при получении полиэтиленгликольадипинат?
8. Где используется полиэтиленгликольадипинат?
9. Почему повышение температуры выше 200 °С недопустимо?
10. Техника безопасности при получении полиэтиленгликольадипината.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7

### Получение твердого тиокола

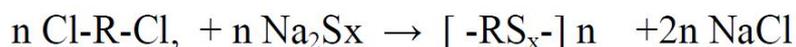
**Цель работы:** получить эмульсионный твердый тиокол из дихлорэтана и тетрасульфида натрия и определить практический выход.

**Реактивы:** дихлорэтан; гидроксид натрия; сера порошкообразная; хлорид

магния кристаллический; соляная кислота, 10 % раствор (или серная кислота, 5 % раствор)

**Оборудование и химическая посуда:** колба круглодонная трехгорлая вместимостью 500 мл; мешалка с затвором; холодильник обратный; воронка капельная вместимостью 50 мл; цилиндр вместимостью 500 мл, водяная баня.

**Схема реакции:**



**Ход работы:** К 10 г (0,25 моль) гидроксида натрия в 40,25 мл воды при интенсивном перемешивании приливают водный раствор кристаллического хлорида магния (1,4 г (0,0069 моль) кристаллического хлорида магния в 4 мл воды). Образующуюся суспензию гидроксида магния нагревают до 50 °С и добавляют к ней, не прекращая перемешивания, 12,5 г (0,39 моль) порошкообразной серы. Сера растворяется с образованием темно-коричневого раствора полисульфида. Смесь нагревают в течение 15 минут при 80 °С до полного растворения серы. Нагревание следует вести на асбестовой сетке, избегая слишком бурного кипения раствора. При этой же температуре в колбу добавляют по каплям 7,9 г (0,08 моль; 6,25 мл) дихлорэтана, регулируя его подачу так, чтобы из обратного холодильника стекало умеренное количество конденсата. Реакция продолжается около часа, после чего смесь дополнительно нагревают при 80 °С в течение 45 минут, затем охлаждают и приливают в цилиндр объемом 500 мл. Через некоторое время суспензия расслаивается. Верхний слой, окрашенный в желтый цвет, сливают, нижний слой несколько раз промывают водой. Для коагуляции дисперсия полимера подкисляется соляной кислотой или серной кислотой до pH=3. Тиокол осаждается в виде губчатой массы, которую промывают водой (около 150 мл) для удаления остатков кислоты и соли магния. Затем тиокол сушат при 80 °С до постоянного веса и взвешивают. Выход продукта составляет 90-98 % от теоретического.

**Результаты работы:** рассчитайте выход полимера на дихлорэтан.

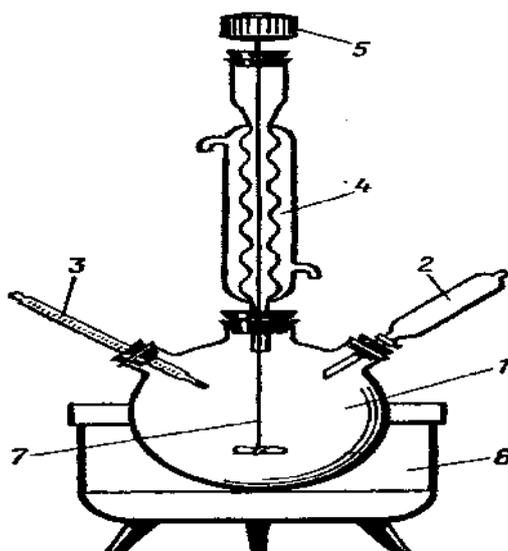


Рисунок 2 – Прибор для синтеза тиокола

1 – трехгорловая колба; 2 – капельная воронка; 3 – термометр; 4 – обратный холодильник;  
5 – мотор; 6 – водяная баня; 7 – мешалка

### Контрольные вопросы:

- 1) Назвать исходные продукты для получения твердых тиоколов.
- 2) Напишите химическую схему получения полимерных тиоколов
- 3) Назовите побочные продукты синтеза полимерных тиоколов.
- 4) Напишите химическую схему получения олигомерных тиоколов.
- 5) Охарактеризуйте механизм получения твердых тиоколов.
- 6) Перечислите отличительные свойства тиоколов.
- 7) Где используются полимерные и олигомерные тиоколы?
- 8) Сравните свойства политетрасульфидов с полидисульфидами.
- 9) Почему тиоколы неприятно пахнут?
- 10) Техника безопасности при получении тиоколов.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8

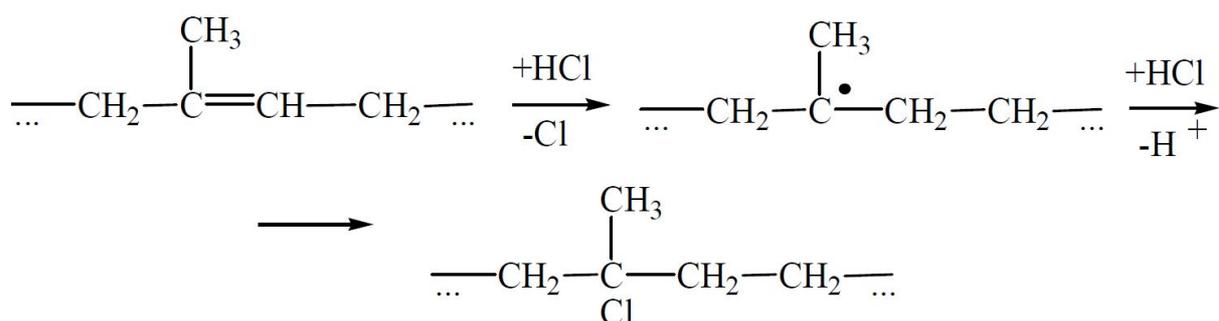
### Гидрохлорирование изопренового каучука СКИ-3

**Цель работы:** получить гидрохлорированный изопреновый каучук СКИ-3 и определить количественный выход конечного продукта.

**Реактивы:** изопреновый каучук СКИ-3 – 3 г; серная кислота, концентрированная – 10 мл; соляная кислота, концентрированная – 10 мл; хлорбензол – 25 мл; изопропиловый спирт – 75 мл.

**Оборудование и химическая посуда:** установка для получения хлористого водорода; четырехгорлый реактор – 250 мл; мешалка с затвором; барботер; шкаф сушильный, стакан термостойкий – 500 мл; термометр, термошкаф .

**Схема реакции:**



**Ход работы:** В четырехгорлый реактор емкостью 250 мл, снабженный термометром, мешалкой с затвором, барботером для ввода хлористого водорода загружают 25 мл трехпроцентного раствора изопренового каучука в хлорбензоле. Затем при интенсивном перемешивании реакционной массы и охлаждении реактора льдом подается ток хлористого водорода. По окончании подачи хлористого водорода реакционная масса переносится в стакан с 75 мл изопропилового спирта. Выпавший гидрохлорид изопренового каучука отделяется фильтрованием и сушится в шкафу при температуре 80 °С до постоянного веса.

**Результаты работы:** взвесить полученный гидрохлорид и рассчитать практический выход продукта.

**Контрольные вопросы:**

1. Физико-химические свойства полиизопрена.
2. Охарактеризуйте факторы, влияющие на процесс гидрохлорирования СКИ-3.
3. По какому механизму протекает реакция?

4. Как сказывается степень гидрохлорирования на свойствах каучука ?
5. Как повысить интенсивность гидрохлорирования?
6. От чего зависит степень циклизации при гидрохлорировании?
7. Как получить из хлорированных полимеров аминополимеры?
8. Техника безопасности при получении гидрохлорированного изопренового каучука.

## Список литературы

1. Бондырева, Е.Ю. Полимеризация: методические указания для самостоятельной работы / Е.Ю. Бондырева, С.В. Вдовина, Г.С. Кутузова. - Нижнекамск : Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «КНИТУ», 2014. - 35 с.
2. Вдовина, С.В. Поликонденсация: методические указания для самостоятельной работы / С.В. Вдовина, Е.Ю. Бондырева. - Нижнекамск : Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «КНИТУ», 2014. - 28 с.
3. Софьина, С.Ю. Технология полимеров: учебно-методическое пособие / С.Ю. Софьина, Н.Е. Темникова, С.Н. Русанова; Минобрнауки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. - Казань : Изд-во КНИТУ, 2018. - 140 с.
4. Прокопчук, Н. Р. Химия и физика полимеров. Лабораторный практикум : учеб.-метод. пособие для студентов / Н. Р. Прокопчук, О. М. Касперович. - Минск : БГТУ, 2010. - 98 с.
5. Лабораторные работы по общей химической технологии высокомолекулярных соединений : метод. указания / сост. О. И. Тужиков, Е. Б. Чернышова. - Волгоград : ВолгГТУ, 2018. - 24 с.
6. Шабанова, В.П. Общая химическая технология полимеров: учеб. пособие / В.П. Шабанова, И.Н.Хлобжева; ВПИ (филиал) ВолгГТУ.- Волгоград, 2010. - 97 с.
7. Практикум по химии и физике полимеров: учеб. изд. / Н. И. Аввакумов [и др.]; под ред. В. Ф. Куренкова. - М.: Химия, 1990. - 304 с.
8. Минченко, Т. В. Основы химии и физики полимеров: учеб. пособие / Т. В. Минченко. - Витебск: УО «ВГТУ», 2005. - 252 с.
9. Сутягин, В. М. Химия и физика полимеров / В. М. Сутягин, Л. И. Бондалетова - Томск: Изд-во ТПУ, 2003. - 208 с.
10. Семчиков, Ю. Д. Введение в химию полимеров / Ю.Д. Семчиков, С.Ф. Жильцов, С. Д. Зайцев. - СПб.: Изд-во «Лань», 2012. - 224 с.

11. Тагер, А. А. Физико-химия полимеров / А. А. Тагер - М.: Научный мир, 2007. - 576 с
12. Физикохимия полимеров / А. М. Кочнев, [ и др.]. - Казань: Фэн, 2003. - 368 с.
13. Семчиков, Ю.Д. Высокомолекулярные соединения / Ю. Д. Семчиков. - М.-Н. Новгород: Изд-во Нижегород. гос. унта, 2003. - 368 с.
14. Практикум по химии и физике полимеров / под ред. В. Ф. Куренкова. - М.: КолосС, 2008 - 395 с.
15. Примеры и задачи по дисциплине «Основы проектирования производств полимеров» / сост. А. Е. Заикин. - Казань изд-во КГТУ, 2000. - 32 с.
16. Лачинов, М.Б. Методические разработки к практическим работам по синтезу высокомолекулярных соединений. Часть 1 [Текст] / М.Б. Лачинов, Е.В. Черникова, под ред. В. П. Шибеева. - М.: МГУ, 2002. - 58 с.
17. Краткий справочник физико-химических величин [Текст] / под ред. А. А. Равделя, А.М. Пономаревой. - 10-е изд., - СПб.: «Иван Федоров», 2002. - 240 с. - ISBN: 581940-071-2.

Электронное учебное издание

Наталья Александровна **Кейбал**  
Тамара Викторовна **Крекалева**

Лабораторный практикум по дисциплине  
«Введение в химическую технологию полимеров»  
*Учебное пособие*

*Электронное издание сетевого распространения*

Редактор Матвеева Н.И.

Темплан 2022 г. Поз. № 11.  
Подписано к использованию 17.10.2022. Формат 60x84 1/16.  
Гарнитура Times. Усл. печ. л. 4,9.

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

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