

Министерство образования и науки Кыргызской Республики

**Кыргызский государственный технический университет
им. И.Раззакова**

Высокомолекулярные соединения

Учебно-методическое пособие

Бишкек

УДК 541\

Составители : БАТКИБЕКОВА М.Б., АБДЫКЕРИМОВА А.С.

Учебно - методическое пособие по химии ВМС предназначено для студентов направления 510501, специальности 510500.

По содержанию учебно-методическое пособие отвечает требованиям программы химии ВМС, по построению пособие является дополнением к лекционному материалу и имеет самостоятельное значение, включая руководство к лабораторным и практическим работам.

Рецензенты: канд.хим.наук., проф. ИГД и ГТ, им. академ..У.Асаналиева
Токтосунова Б.Б
канд. хим. наук, доц. Борбиева Д.Б.

Введение

Среди многочисленных веществ в природе встречаются резко выделяющиеся группа соединений, отличающихся от других соединений особыми физическими свойствами: высокой вязкостью растворов, способностью образовывать волокно, пленки и др. К этим веществам относятся целлюлоза, лигнин, пентазаны, крахмал, белки, нуклеиновые кислоты, каучуки, природные смолы и другие важные вещества, состоящие из молекул-гигантов. Эти вещества получили общее название высокомолекулярные соединения (ВМС).

ВМС или, как их часто называют, полимеры (от греческих слов «поли» - много, мерос – часть) по свойствам и строению весьма разнообразны. Однако они имеют и ряд общих свойств, вследствие чего их обычно выделяют как особый класс.

Химия ВМС, комплексная наука, изучающая ВМС и она впитала в себя основные достижения из области органического синтеза, физико-химических, биологических исследований, технических и инженерных решений.

Эта важная отрасль химической науки достигла в данное время высокого уровня развития. Появилась огромные количества полимерных материалов, пластических масс, синтетических каучуков и волокон, подавляющее большинство которых обладает лучшими эксплуатационными свойствами по сравнению с природными полимерами.

Современные исследования в области химии полимеров направлены на создания синтетических полимерных материалов, обладающих необходимыми человеку свойствами. Однако это не исключает и изучение ВМ продуктов природного происхождения, их совершенствованию и модернизацию.

Наш век принято называть веком полимеров. Мы не можем представить себя сегодняшней и завтрашней день без изделия из пластических масс, каучуков и разнообразных синтетических волокон. Трудно назвать отрасль, где бы не применялись полимерные материалы изделия на их основе. Все более крупными потребителями полимерных материалов становятся строительство, легкая и машиностроительная промышленность.

В строительстве широко применяются поливинилхлоридный линолеум, полистирольные облицовочные плитки, слоистые пластики, моющиеся обои для внутренней отделки зданий, тепло и звукоизоляционные перегородки из вспененных пластмасс, дверные, оконные рамы, санитарно-техническое оборудование, трубопроводы и мебель из полимерных материалов. Используют полимеры в стекольной и керамической промышленности.

Некоторые ВМС могут быть использованы для получения химических искусственных и синтетических волокон.

Основные отличия ВМС

Особые свойства ВМС являются следствием большой величины их макромолекул. Разбавленные растворы ВМС обладает большой вязкостью, растворяются гораздо медленнее, чем низкомолекулярные вещества, кроме, того, их растворению предшествует набухание. Некоторые ВМС не растворяются в растворителях. Обычно при удалении растворителя из растворов вмс образуются не кристаллы, а пленки. Выдавливая раствор через мельчайшие отверстия (фильтры) можно получить волокно. Подобно пленки и волокно могут быть приготовлены также из расплавов ВМС. Все природные волокнистые вещества (целлюлоза, шерсть, лен, шелк, и т.д.)- ВМС некоторые из них целлюлоза могут быть переработаны в пленки или снова в волокно, если их предварительно перевести в жидкое состояние.

Пленки волокна и другие изделия из ВМС отличаются особыми механическими свойствами, которые зависят от величины гибкости, от формы, от строения, от характера взаимного расположения макромолекул, а также от температуры. При нагружении полная деформация образцов происходит не сразу, а в течение некоторого промежутка времени, причем это время тем меньше чем, выше температура. Еще важной особенностью ВМС является их способность резко изменять свои свойства при действии очень небольших количеств реагентов.

Третья особенность химии ВМС- это зависимость свойств полимеров от геометрической формы макромолекул.

Все линейные полимеры растворяются в растворителях. Растворы обладают высокой вязкостью во много раз превышающей вязкости растворов НМВ. Многие линейные полимеры могут плавиться без разложения, причем их расплавы также обладают очень высокой вязкостью. Линейные полимеры отличаются высокими физико-механическими показателями, высокой разрывной прочностью и эластичностью.

Разветвленные полимеры также могут быть переведены в раствор.

Пространственные полимеры резко отличаются по свойствам от линейных и разветвленных полимеров; они не плавятся без разложения и не могут быть переведены в раствор. Это связано с тем, что в пространственных полимерах преобладают прочные химические связи между макромолекулами. Они прочны и по свойствам похожи и на кристалл.

Классификация ВМС

ВМС классифицируют в зависимости от происхождения или по методу получения; по химическому составу; по структуре звеньев и основной цепи; по устойчивости к нагреванию.

По происхождению или по методу получения все ВМС можно разделить на три группы: а) природные, б) искусственные, в) синтетические.

К ВМС относятся в природе встречающиеся вещества натуральный каучук, целлюлоза (хлопок), крахмал, белки, нуклеиновые кислоты, лигнин, шелк, кок сагыз и тоосагыз (жвачки) .

Натуральный каучук представляет собой упругую аморфную массу полученную из млечного сока (латекса) каучуконосового растения (гевея),

Молекулярная масса колеблется от ~50000 до миллиона. Природная ВМС целлюлоза содержится в хлопке (70%) и древесине (45%).

К *искусственным* ВМС относятся искусственные волокна или соединения, которые получены путем химической модификации природных полимеров (эфиры целлюлозы, вискоза, ацетат целлюлозы).

К *синтетическим полимерам* относятся все ВМС полученные путем синтеза, высокомолекулярные предельные, непредельные, ароматические углеводороды и их производные (полиэтилен, полипропилен, полистирол, полихлоропрен).

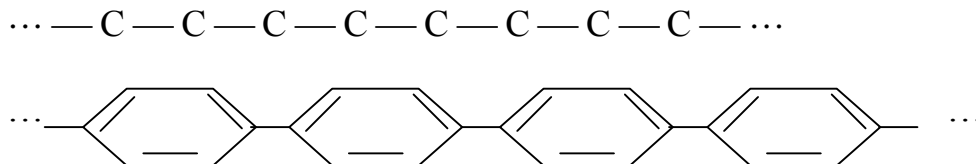
По химическому составу основной макромолекулярной цепи ВМС делят: на *органические; на неорганические; и элементоорганические.*

II. По химическому строению главной цепи делятся на:

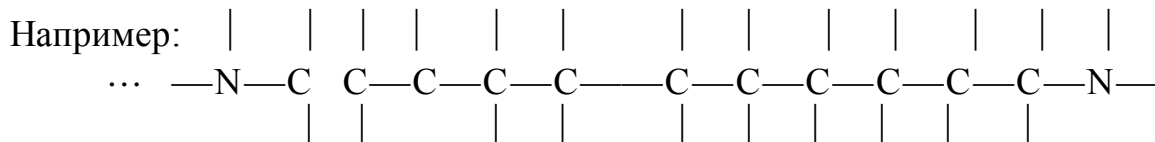
- а) гомоцепные б) гетероцепные

Высокомолекулярные соединения основной цепь которых построена из одинаковых атомов только из атомов углерода называются *гомоцепными*.

Среди гомоцепных ВМС наиболее важны те макромолекулярные цепи, которых состоят только из атомов углерода, такие ВМС называются *карбоцепными*:



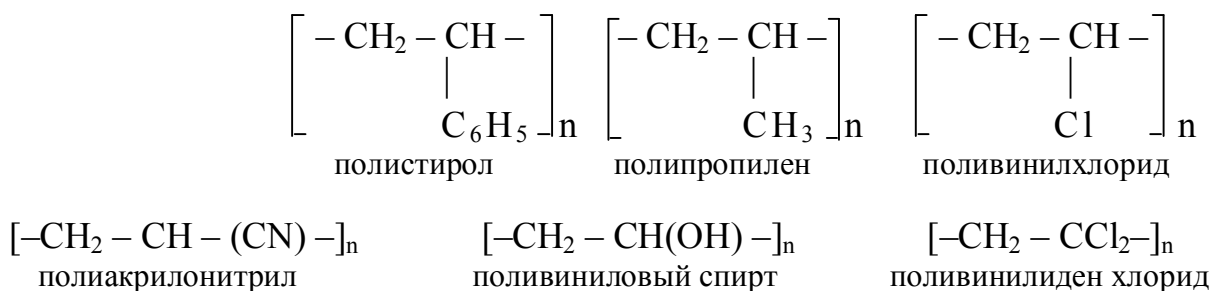
ВМС, основная цепь которых построена из двух или большего числа разных элементов из углерода, кислорода, азота, углерода и серы, кремния и кислорода, образуют класс гетероцепных полимеров.

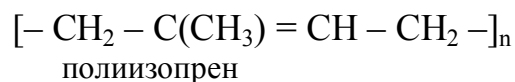
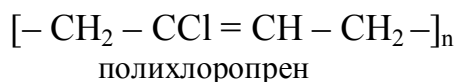


Гетероцепные полимеры это соединения, макромолекулярная цепь которых содержат атомы различных элементов.

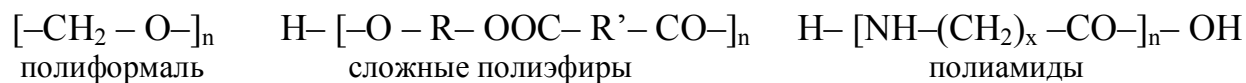
К органическим *гетероцепным* полимерам относятся важнейшие природные ВМС: белки, нуклеиновые кислоты, целлюлоза, лигнин и другие. К синтетическим гетероцепным полимерам относятся полиамиды, сложные эфиры и простые полиэфиры, полиуретаны, полиалкиленсульфиды .

Карбоцепные ВМС: $[-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -]_n$,
полиэтилен

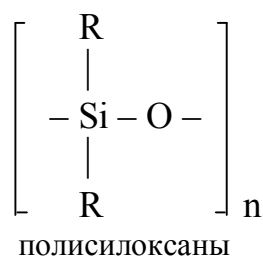




Гетероцепные ВМС:



ВМС с неорганической главной цепью и органическими боковыми группами:



По структуре или по геометрической форме макромолекулы ВМС делятся, на линейные, на разветвленные и на пространственные.

Макромолекулы линейных полимеров представляют собой длинные цепи с очень высокой степенью ассиметрии. К линейным полимерам относятся целлюлоза, натуральный каучук, некоторые белки (казеин,) амилоза, и очень большое число синтетических ВМС.

Макромолекулы разветвленных полимеров представляют собой длинные цепи с боковыми ответвлениями, и к ним относятся амилопектин, гликоген, натуральный каучук, акрилонитрил.

Пространственные полимеры, построены из длинных цепей, соединенных друг с другом поперечными химическими связями. Классическими примерами пространственных полимеров являются: алмаз (С), и кварц $[\text{SiO}_2]_n$.

Из органических природных полимеров к пространственным ВМС относятся шерсть и некоторые, синтетические ВМС простого строения.

В синтетических пространственных полимерах связывающие (сшивающие) цепи обычно во много раз короче основных цепей и являются как бы «мостиками» между длинными цепями. Такие полимеры называют *пространственно-структурированными*.

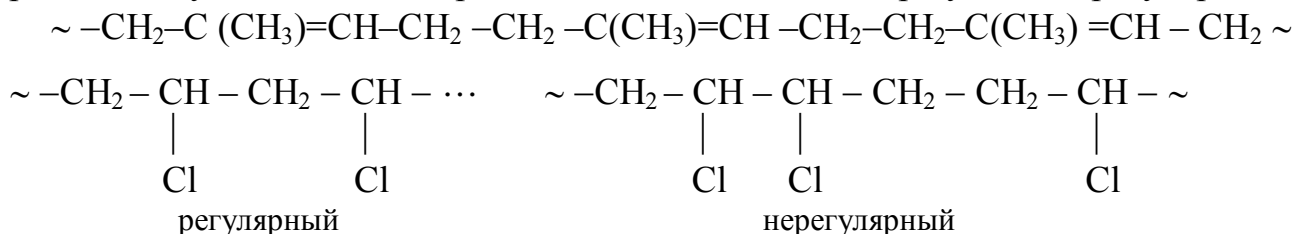
Линейные и разветвленные полимеры построены из макромолекул, связанных межмолекулярными силами, энергия которых в 10-15 раз меньше энергий химических связей, поэтому они могут быть переведены в раствор или расплавлены при нагревании.

В пространственных полимерах, макромолекулы связаны с поперечными химическими связями, и всякая попытка разделить такие полимеры на отдельные частицы должна привести к разрушению структуры полимера.

В зависимости от характера размещения элементарных звеньев в макромолекулярной цепи различают регулярные и не регулярные полимеры. Типичным примером регулярных полимеров служит натуральный каучук, в

макромолекуле которого все изопреновые остатки соединены между собой в положении 1,4 (головой к хвосту).

Регулярность строения проявляется в том, что каждая четвертая связь двойная, а боковые метильные группы расположены через каждый пятый атом углерода в цепи. Если размещение элементарных звеньев в макромолекуле носит беспорядочный характер (то головой к хвосту, то головой к голове) либо расстояние между боковыми или функциональными группами не одинаково на различных участках полимерной цепи, то такой полимер будет не регулярным.

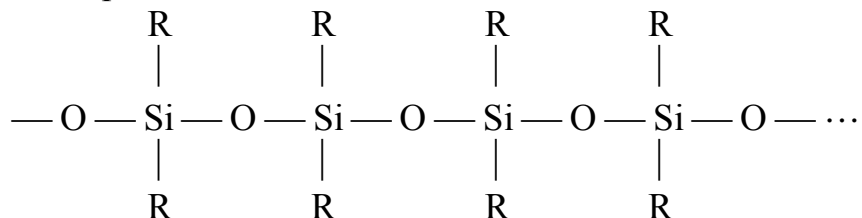


Известны еще стереорегулярные полимеры, у которых мономерные звенья и функциональные группы расположены в определенном порядке не только на плоскости, но и в пространстве. Регулярность строения отражается на механических физических и других свойствах полимеров.

Элементоорганические полимеры

Относятся кремний органические, титан органические, алюминий органические, и олово органические полимеры.

Наибольшие практические значения имеют полиорганосилоксаны, которые образуются при конденсации силанолов.

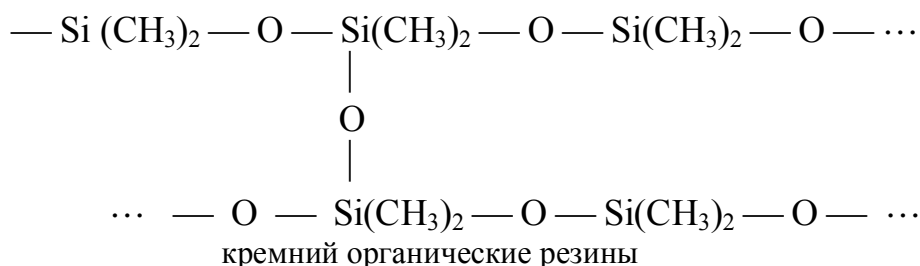


Полисилоксаны с высоким содержанием углерода представляет собой вязкие жидкости или высокоэластичные материалы. С уменьшением количества углерода повышается вязкость, снижается растворимость полимера и он становится хрупким и стекловидным.

Присутствие силоксановой связи $-\underset{|}{\text{Si}}-\text{O}-\underset{|}{\text{Si}}-$ сближает эти вещества с такими неорганическими полимерами, как кремнезем, кварц, асбест, и природными силикатами, придавая кремний органическим полимерам большую теплостойкость.

Основными преимуществами полиорганосилоксанов перед чисто органическими полимерами является их теплостойкость, а также стойкость к окислению, сочетающимися с хорошими электроизоляционными свойствами.

Полисилоксаны используются в качестве термо и морозостойких каучуков и пластических масс, цементирующих и гидрофобизирующих составов, электроизоляционных составов.



При изготовлении резины используются минеральные наполнители: оксид титана, оксид цинка, оксид кремния, кремний органическая резина устойчива к действию окислителей, влаги, органических растворителей и масел. Эта резина широко применяется в авиационной промышленности, машиностроении, электротехнике и медицине.

Эти соединения сочетают в себе свойства органических и неорганических веществ.

Кремний органические полимеры практически устойчивы до температуры 250⁰С, а сохраняют эластичность вплоть до –65⁰С и ниже. Они не кристаллизуются, а благодаря слабому межмолекулярному взаимодействию цепей обладают небольшой механической прочностью.

Неполярные боковые группы и симметричность макромолекулы кремний органических полимеров придают им большую гидрофобность и высокие диэлектрические свойства, мало меняющиеся с изменением температурой. Так при обработке кожи, ткани, бумаги, картона, строительных и других материалов трихлоралкилсиланами молекулы мономера реагируют с –ОН; NH₂– и другими функциональными группами на поверхности материала, а также адсорбированной водой, образуя тончайший слой полимера, у которого гидрофобные углеводородные радикалы направлены наружу и обработанный продукт становится водоотталкивающим.

Вода в сшитые кремний органические эластомеры химически активные группы (остатки четвертичных аммонийных оснований) и с последующей обработкой полученных продуктов гепарином, получают привитые сополимеры не вызывающие свертывание крови (тромбоз). Такие «гепаринизированные» полимеры используются для изготовления артерий сердечных клапанов и других искусственных органов человека.

Номенклатура

Названия карбоцепных полимеров составляются из названий исходного мономера с прибавлением приставки *поли*. Гетероцепные полимеры по названию класса соединения с приставкой *поли*, например, полиэферы, полиамиды, полиуретаны.

Глава 2. Методы получения полимеров

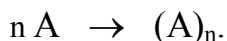
Существует два основных способов получения ВМС: *полимеризация* и *поликонденсация*.

Полимеризация.

Полимеризацией называется реакция соединения молекул мономера, протекающая за счет разрыва кратных связей и не сопровождающаяся выделением побочных низко молекулярных продуктов, то есть не приводящие к изменению элементарного состава мономера.

Реакция полимеризации характерна для соединений с кратными связями.

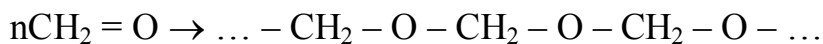
Реакция полимеризации в общем виде изображается уравнением:



Простейший пример: $n \text{CH}_2 = \text{CH X} \rightarrow \dots - \text{CH}_2 - \text{CH X} - \text{CH}_2 - \text{CH X} - \dots$

Полимеризация всегда сопровождается понижением степени не насыщенности реагирующих веществ, уменьшением общего числа молекул в системе и увеличением их среднего молекулярного веса.

Полимеризоваться могут не только соединения с кратными углерод – углеродными связями, но и соединения с кратной связью между углеродным и неуглеродным атомом (кислородом, азотом, серой) например:

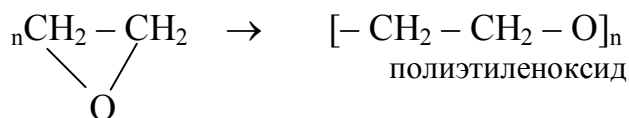


формальдегид

полиоксиметилен

В результате образуются гетероцепные полимеры.

Возможна также полимеризация насыщенных соединений циклического строения, содержащих в цикле гетероатом. В этих случаях происходит размыкание цикла при полимеризации, образуется гетероцепный линейный полимер.



полиэтиленоксид

Оксид этилена

Активными центрами реакции цепной полимеризации могут быть свободные радикалы или ионы. В соответствии с характером активных центров различают радикальную и ионную полимеризацию.

Основные стадии полимеризации: образование активного центра (инициирование), рост цепи и обрыв цепи .

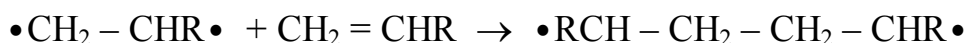
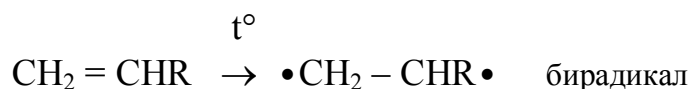
1. Инициирование; процесс образования активных центров, из которых вырастает макромолекула.
2. Рост цепи; последовательное присоединение мономеров к активному центру.
3. Обрыв цепи; обрыв полимеризации в результате утраты реакционной способности активного центра.

1. Радикальная полимеризация

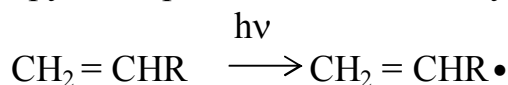
При радикальной полимеризации активным центром является свободный радикал, имеющий один или два неспаренных электрона.

В зависимости от способа образования свободных радикалов, начинающих реакцию цепь различают термическую, фотохимическую, радиационную и инициированную полимеризацию.

Методы инициирования. При термической полимеризации свободные радикалы начинающие реакцию цепь возникают под действием тепла (70°-100°С)

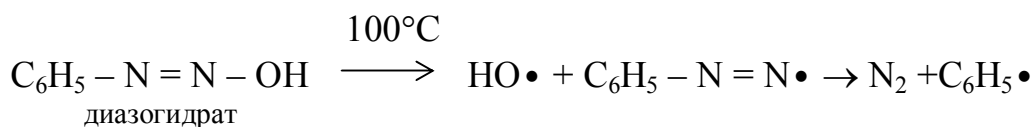
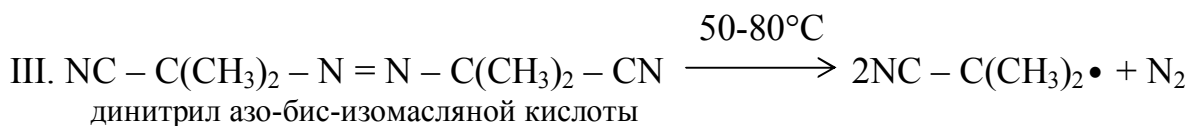
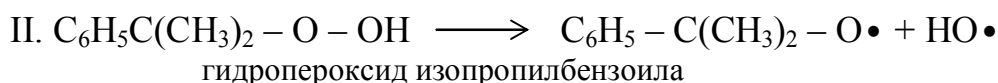
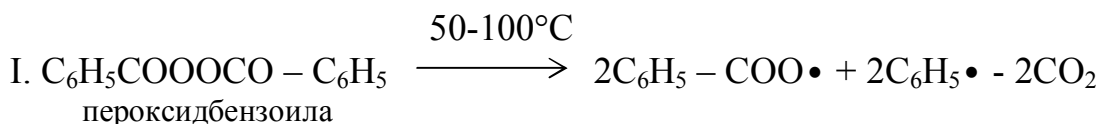


В последствии бирадикалы превращаются в монорадикалы.. Фотохимическая полимеризация инициируется при освещении молекул мономера:



Радиационная полимеризация протекает при действии на молекулы мономера α , β , γ и R излучения. Образующиеся свободные радикалы инициируют затем и реакцию полимеризацию.

Наиболее распространенным и часто применяемым на практике методом полимеризации является, инициированная полимеризация. Она активируется соединениями содержащими в своих молекулах неустойчивые химические связи (O – O, N – N, S – S, O – N и др.) которые разрываются при гораздо меньшей энергии, чем это требуется для образования свободного радикала из молекулы мономера. Инициаторы органические пероксиды, гидропероксиды, азо и диазосоединения и другие вещества.



Количество применяемого при полимеризации инициатора обычно невелико, и колеблется в пределах 0,1-1% от веса мономера.

2. Ионная полимеризация и сополимеризации

Полимеризация, при которой ее активный центр заряды иона (-, +) передаются последовательно макромолекулярной цепи при ее росте, называется ионной полимеризацией.

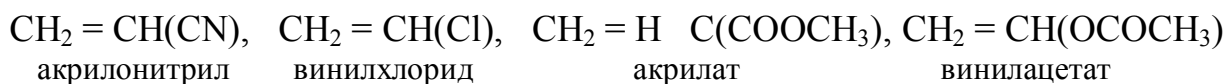
Растущая макромолекула при ионной полимеризации представляет собой ион, катион или анион. В зависимости от этого различают катионную и анионную полимеризацию.

Особенность ионной полимеризации - ее очень высокая скорость при низких температурах (от 50°C до 70°C), эта скорость зависит от полярности среды, в которой протекает полимеризация.

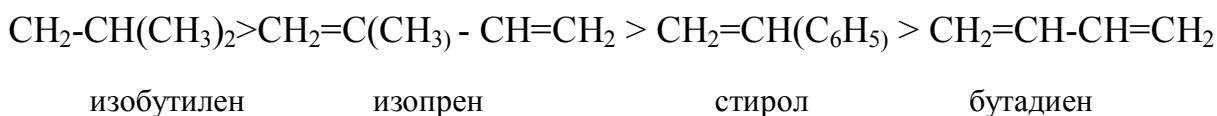
В зависимости от характера катализатора и в соответствии с зарядом образующегося иона различают катионную и анионную полимеризацию.

Катионная полимеризация. Реакция идет через образования катионов присутствии кислотных катализаторов Фриделя Кафтса (AlCl_3 , BF_3 , Ti_2Cl_4 , SmCl_4 и др.) и процесс ускоряют, добавляя сокатализаторы: воду, кислоты (H_2SO_4) и др. веществ, являющиеся донорами протонов.

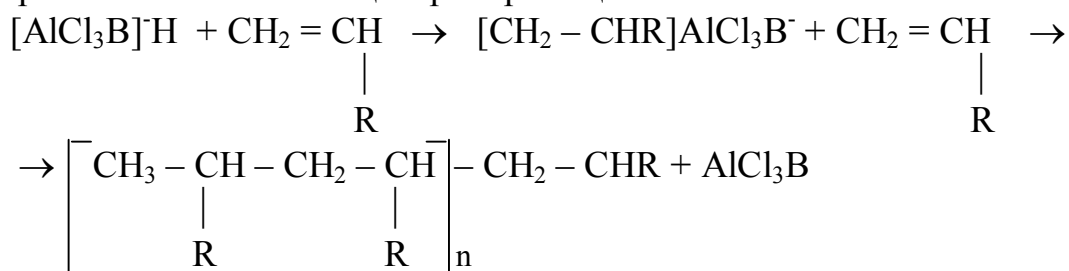
Характеристика мономеров. Участвуют в реакции катионной полимеризации винильные мономеры: альдегиды, нитрилы, окиси:



Полимеризующая способность мономеров следующая:

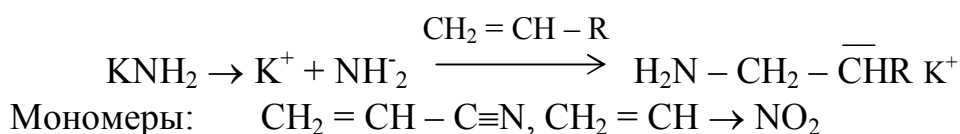


Основные стадии реакции катионной полимеризации: инициирование, образование активного центра и рост цепи:



Реакция роста цепи сопровождается передачей по цепи положительного заряда, обрыв цепи связан с отщеплением протона.

Анионная полимеризация эта реакция идет через стадии образования карбаниона. Катализаторы основания, щелочные металлы, металлоорганические соединения $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и его комплексы, LiH , NaNH_2 , KNH_2 , (бутилнатрий, бутиллитий).



В процессе роста цепи происходит передача по цепи отрицательного заряда. Обрыв цепи связан присоединением протона.

Особенностью ионной полимеризации является очень высокая скорость реакции при низких температурах. Ионную полимеризацию проводят в растворе при температуре от $\sim 50^\circ\text{C}$ до 130°C .

Ионнокоординационная полимеризация. Для синтеза стереорегулярных полимеров широко пользуется методами ионнокоординационных полимеризации.

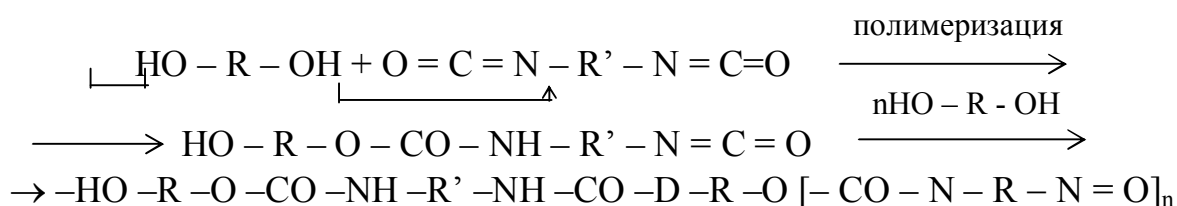
Катализаторы Циглера - Натта $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_4$ или (TiCl_3) , обладают высокой полимеризационной активностью.

Например раньше полиэтилен получали при высокой давлении, при температуре 300°C . Применяя катализаторы Циглера - Натта получают

полиэтилен при низкой давлении, при $t=60^{\circ}\text{C}$. Качество полимера отличается прочностью, жесткостью и высокой плотностью. Еще другие свойства катализатора, например, используя катализатор Циглера-Натта можно синтезировать полиэтилен линейного строения (без боковых ответвлений) который имеет большую плотность, кристалличность, и более высокую температуру плавления.

3. Ступенчатая полимеризация

Этот вид реакции отличается от полимеризации тем, что процесс протекает путем постепенного присоединения молекул мономера друг другу за счет перехода подвижного атома водорода или групп атомов от мономера к растущей макро цепи. В реакцию ступенчатую полимеризации вступают такие полифункциональные мономеры ($\text{HO} - \text{R} - \text{OH}$), которые содержат активные атомы водорода или группу способную этот атом присоединит.



Катализаторы ступенчатой полимеризации : H_2O , H_2SO_4 , NaOH , Na_2SO_4 и др. соли.

4. Сополимеризация

Сополимеризацией называется процесс совместной полимеризации двух или большего числа различных мономеров. Полученные при сополимеризации ВМС называются *сополимерами*.

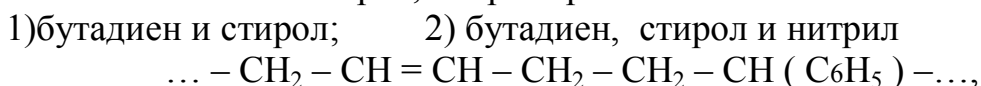
К сополимерам относятся белки, нуклеиновые кислоты, смешанные полисахариды и многие синтетические полимеры.

Этим методом получают высокомолекулярные соединения с широким диапазоном физических и химических свойств: например, в результате совместной полимеризацией бутадиена с акрилонитрилом получают бутадиен-нитрильный каучук (скн), обладающий высокой стойкостью к маслам и бензинам:



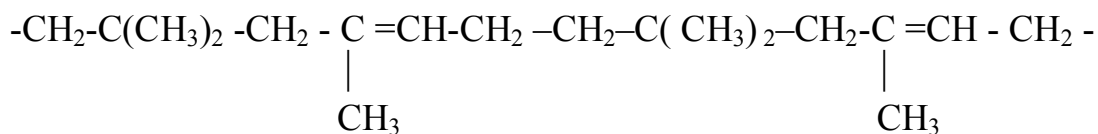
При сополимеризации мономеры могут вести себя несколько иначе, чем при их отдельной полимеризации. В этом случае проявляется взаимное влияние различных мономеров, в результате чего реакционная способность одного из них сильно зависит от природы второго мономера. Процесс полимеризации усложняется, если в реакции принимают участие несколько мономеров.

В процессе совместной полимеризации участвуют в образовании полимера различные типы мономеров, например:



Полученные сополимеры обладают высокой стойкостью к маслам и бензинам.

Сополимер изобутилена с изопреном называют **бутилкаучуком**



5. Способы проведения полимеризации

Известны следующие основные способы полимеризации: **блочная**, **полимеризация в растворе** **эмульсионная** и **суспензионная** полимеризация.

Блочная полимеризация проводится в присутствии инициаторов, чаще органических перекисей. Полимеризация мономера в конденсированной фазе при отсутствии растворителя называется **блочной** полимеризацией или полимеризацией в массе. **Блочным** способом получают прозрачное органическое стекло из стирола и метилметакрилата.

Полимеризация в растворе проводится двумя способами. Первый «лаковой» способ в качестве среды применяют растворитель, в котором растворяется мономер и полимер. Получаемый раствор полимера в растворителе «лак» применяют как таковой или выделяют осаждением или испарением растворителя. По второму способу полимеризацию проводят в жидкости, которой растворяется мономер, но не растворяется полимер. Полимер по мере образования выпадает в осадок в твердом виде и отделяется фильтрованием.

Эмульсионная полимеризация. Реакция протекает с большой скоростью при относительно низкой температуре, что позволяет получить полимер с высоким средним молекулярным весом и относительно низкой степенью полидисперсности.

В качестве дисперсионной среды при полимеризации в эмульсии обычно используют воду, приготавливая эмульсии, содержащие 30-60% мономера. Такие эмульсии неустойчивы и поэтому в систему вводят эмульгатор, который улучшает эмульгирование мономера в воде и повышает стабильность эмульсии.

В качестве эмульгаторов при эмульсионной полимеризации чаще всего применяют мыла, олеаты, пальмитаты, лаураты щелочных металлов, натриевые соли ароматических сульфокислот. Эмульгаторы снижают поверхностное натяжения на границе раздела фаз углеводород – вода, облегчая тем самым эмульгирование мономера в воде. Создание поверхностной пленки эмульгатора на каплях мономера способствует стабилизации эмульсии. Эмульгатор сильно влияет непосредственно на полимеризацию, в значительной степени определяя механизм этого процесса. С увеличением концентрации эмульгатора скорость полимеризации возрастает. Мономеры не растворимые в водном растворе инициатора без эмульгатора не полимеризуются.

Суспензионная полимеризация. При суспензионной полимеризации вместо эмульгатора добавляется такие гидрофобные полимеры, как поливиниловый спирт, полиакриловая кислота, крахмал, а также окись алюминия и тальк. Эту полимеризацию иногда называют **гранульной** или **бисерной**

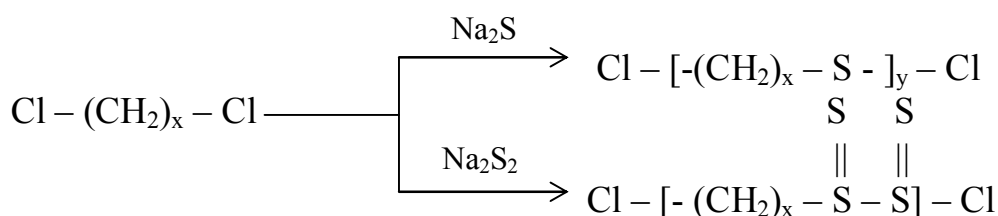
полимеризацией. Инициаторы растворимы в мономере, полимеризация протекает внутри капель с образованием шарообразных частиц (гранулы, бисер).

Глава 3 Поликонденсация

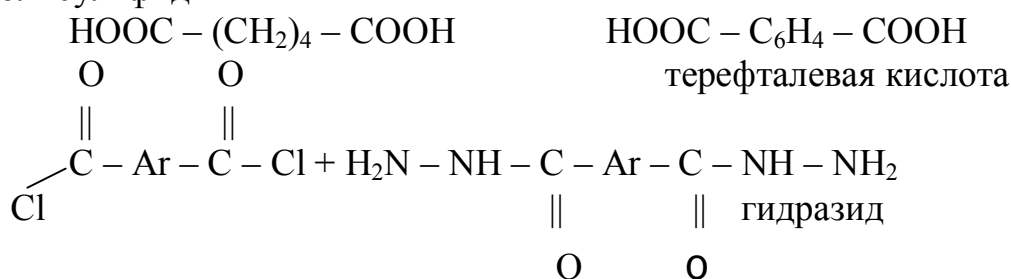
Поликонденсацией называется реакции образования полимеров путем химического взаимодействия нескольких молекул мономеров, сопровождающиеся выделением низкомолекулярных веществ (воды, спирта, хлористого водорода, аммиака и других).

В отличие от реакции полимеризации элементарный состав конденсационного полимера не совпадает с элементарным составом исходных веществ.

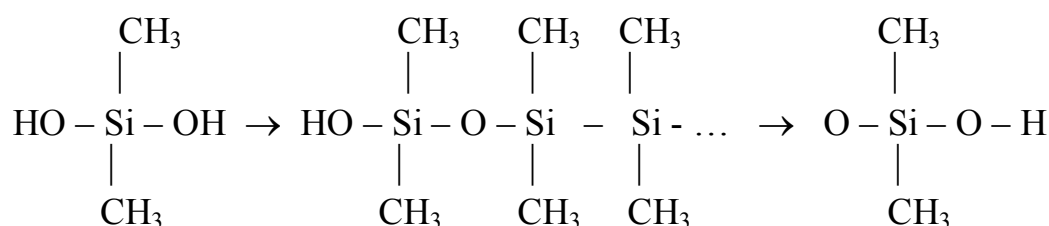
Поликонденсация характерна для соединений содержащих в своем составе функциональные группы (-ОН, -СООН, -NH₂, галогены, подвижный водород и др). Эти группы, взаимодействуя в процессе конденсации, отщепляют молекулу простейшего вещества и образуют новую группу, связывающую остатки реагирующих молекул. Мономеры, вступающие в реакции поликонденсации, должны быть менее чем бифункциональными.



Полисульфиды

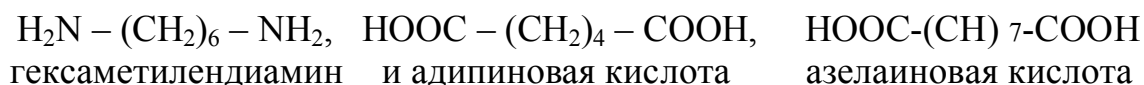


примеры некоторых реакций поликонденсации:

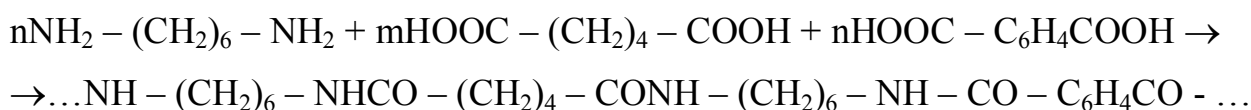


2. Совместное поликонденсация

Два одинаковых и один другого типа мономер и три разных мономера участвуют в образовании полимера



Если в качестве исходных продуктов брать несколько разных мономеров, то можно получать сополимеры. Эту реакцию проводят для получения полимеров с разнообразными и полезными свойствами. В результате сополиконденсации образуются полимеры, макромолекулы которых построены из звеньев, представляющих остатки всех мономеров, взятых для проведения реакции.



Полученный полиамид обладает повышенной термостойкостью.

3. Способы проведения поликонденсации

Известны три способа проведения поликонденсации: в расплаве, на поверхности раздела двух фаз и в растворе.

Если исходные компоненты и полимеры устойчивы при температуре плавления, поликонденсацию проводят в расплаве, при температуре 200-280°C. Для уменьшения протекания побочных реакций процесс проводят в атмосфере инертного газа и заканчивают обычно в вакууме для более полного удаления простейшего вещества, выделяющегося при поликонденсации (H₂O, NH₃, HCl и др.). По окончании реакции и охлаждении реактора полимер застывает в виде блока имеющего форму реактора. Расплавленную массу выдавливают из реактора в виде ленты, которую после охлаждения измельчают. Из полученной крошки формуют различные изделия.

Достоинством способа поликонденсации в расплаве является отсутствие необходимости удалять из полимера растворитель.

Преимуществом способа поликонденсации в расплаве является возможность проведение реакции поликонденсации при более низкой температуре.

Поликонденсация на поверхности раздела двух несмешивающихся жидких фаз. По этому методу получают полиэфиры, полиамиды, полимочевины, полиуретаны и другие полимеры. Реакция протекает при комнатной температуре громадными скоростями, и полученные полимеры имеют очень высокий молекулярный вес.

4. Синтез сложных полиэфиров и полигликолей

В синтезе гликолей участвуют мономеры с взаимодействующими однородными функциональными группам, а при взаимодействии мономеров

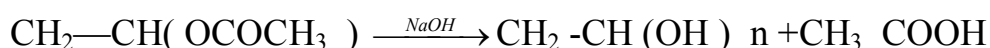
Химические превращения, при которых не происходит изменения степени полимеризации или структуры основной цепи без изменения химического состава, без изменения формы и длины макромолекулярной цепи. называются *полимераналогичными превращениями* или *реакциями звеньев* полимерной цепи, а полученные полимеры при этом называют *полимераналогами*.

Путем химической переработки можно ввести в макромолекулу карбоцепных полимеров фтор, аминные, нитрильные, оксидные, ацетатные, сульфохлоридные и другие группы, регулировать длину и форму полимерной молекулы, получать блок сополимеры и привитые сополимеры, сшивать линейные макромолекулы в трехмерные. Таким превращением относятся реакции атомов и функциональных групп полимеров с низкомолекулярными веществами (хлорирование, нитрование, ацетилирование).

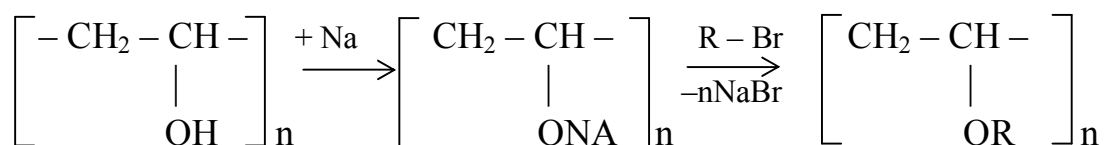
Наиболее хорошо изучены химические превращения некоторых природных полимеров, например, целлюлозы. При действии на целлюлозу некоторых реагентов можно из него получить простые и сложные эфиры целлюлозы, применяемые для производства пластических масс искусственного волокна, пленки, лаки и другие материалы.

2. Полимераналогичные превращения

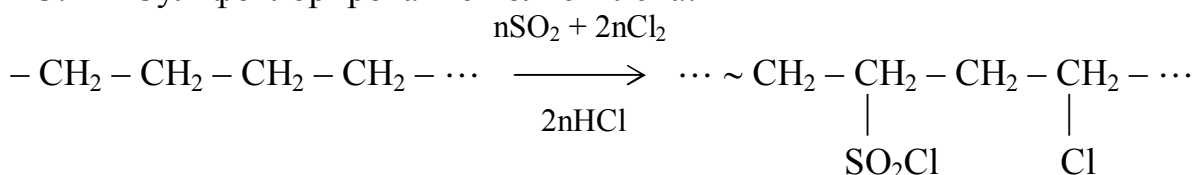
Из поливинилацетата можно синтезировать поливиниловый спирт, водонерастворимое волокно виол.



1. Из виола можно получить другие полимеры :

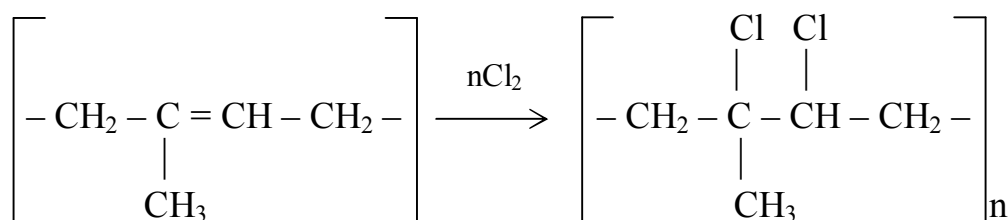


3. Сульфохлорирование полиэтилена:

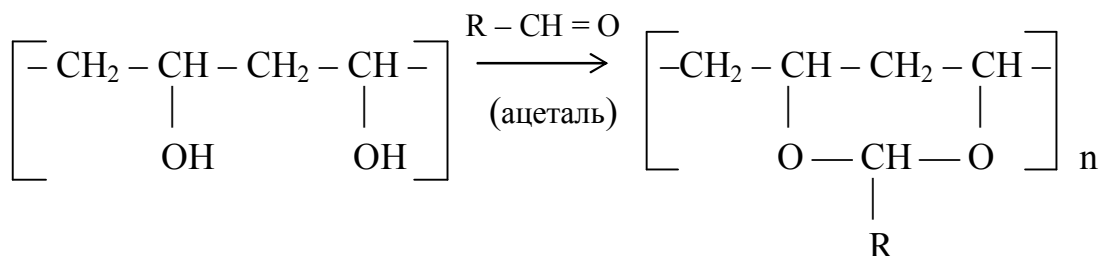
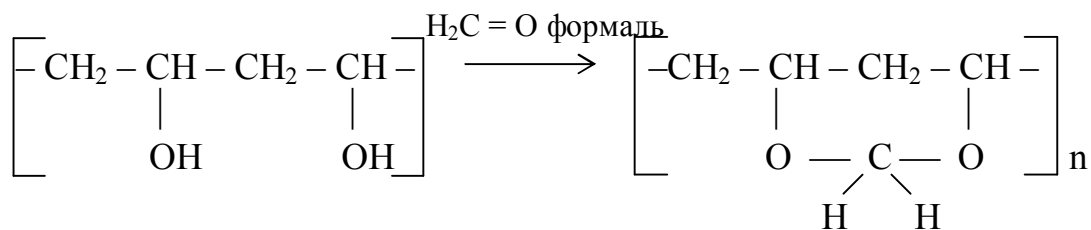


Такие полимерные соединения обладают хорошими механическими свойствами, устойчивостью озону, маслам, и многим другим химическим реагентам.

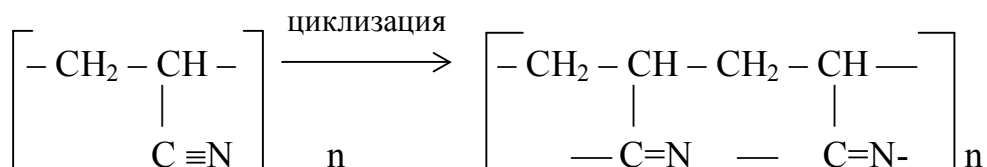
При обработке натурального каучука получают хлорированный каучук, который широко используется для антикоррозийных покрытий.



4. Ацеталирование поливинилового спирта:



Циклизация.



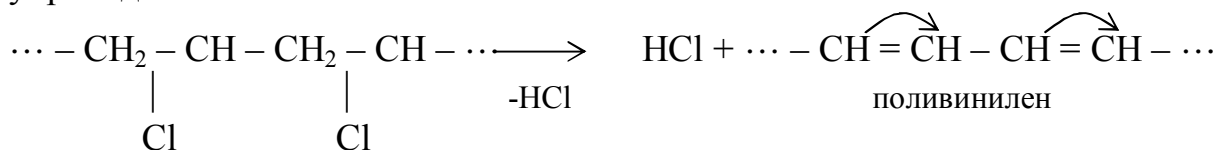
Полимераналогичные превращения, проводится для получения полимеров, которые нельзя получить из мономеров. Некоторые мономеры не встречаются в природе или неустойчивы. Например, поливиниловый спирт из винилового спирта не получается так как мономер ($\text{CH}_2=\text{CH—OH}$ – виниловый спирт) неустойчив.

Таким образом, использование полимераналогичных превращений открывает большие возможности для химической модификации полимеров и получения новых полимерных материалов.

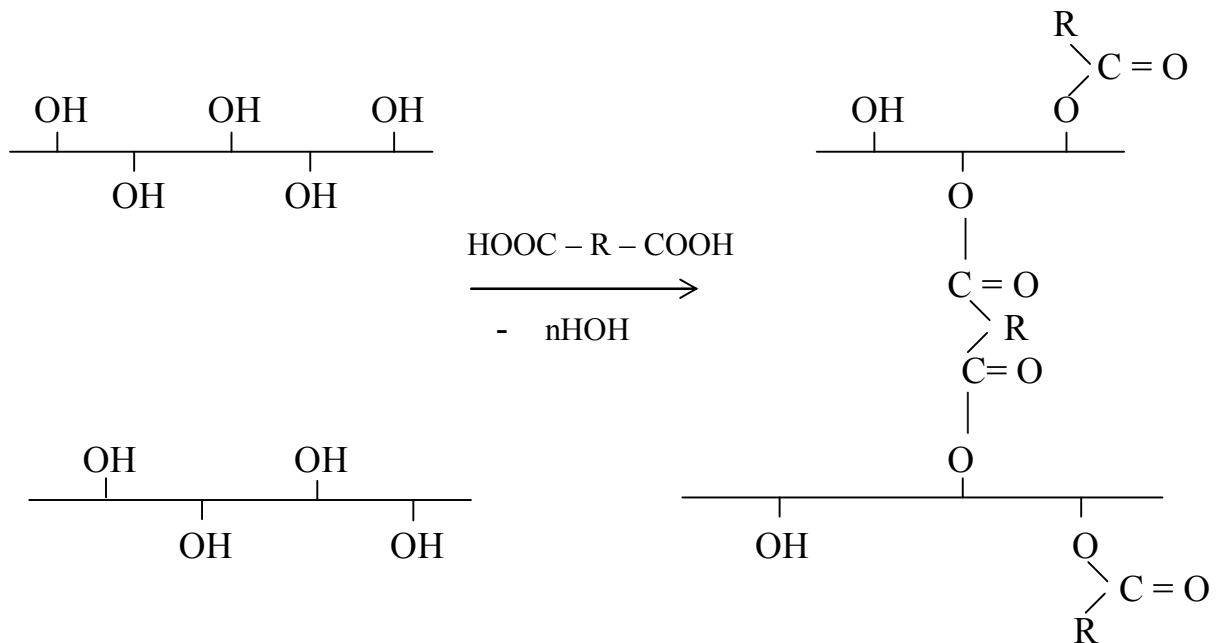
3. Внутри молекулярные реакции

Внутримолекулярные реакции. К другим превращением полимера не сопровождающие существенным изменением степени полимеризации относятся реакции циклизация, присоединения и внутримолекулярные отщепления.

Внутримолекулярное отщепление. При отрыве галогенводорода или воды от таких полимеров, как поливинилгалогениды, поливинилиденхлорид, поливиниловый спирт и тд, получают поливинилены, представляющие собой сопряженные систем и отличающиеся высокой теплостойкостью, полупроводниковыми и магнитными свойствами:

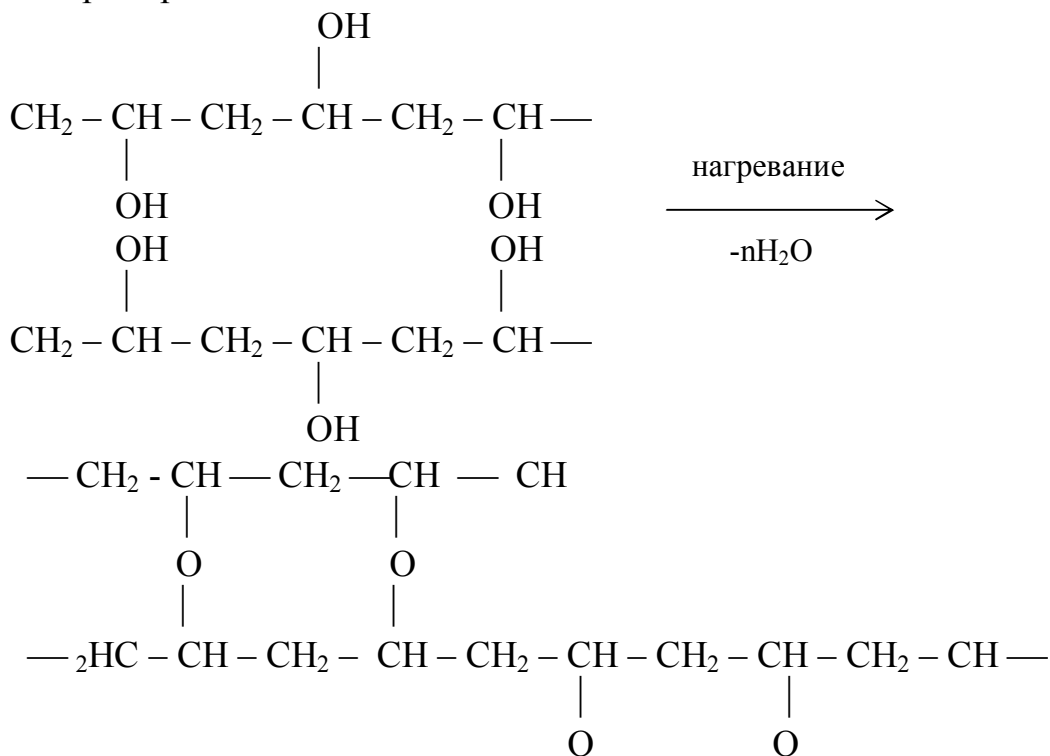


а) под действием катализаторов отщепляется внутри молекулы —HCl и образуется $\text{CH}=\text{CH—CH}=\text{CH—}$ поливинилен.



Сетчатые полимеры могут образоваться также без отсутствия сшивающего реагента при взаимодействии реакционноспособных функциональных групп полимера.

Например:



Переход от линейных полимеров к сетчатым полимерам сопровождается потерей растворимости, способности плавиться, а также изменятся все физико-химические, физико-механические свойства полимера

4. Деструкция полимеров

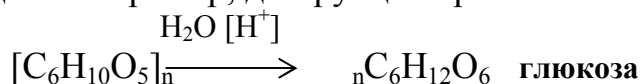
К реакции деструкции относятся реакции, протекающие с разрывом валентностей основной молекулярной цепи и с уменьшением молекулярной массы полимера без изменения его химического состава.

Точно так же, как процессы полимеризации характеризуются степенью полимеризации, реакции деструкции описывается степенью деструкции ρ , представляющей собой отношение количества разорванных валентных связей основной цепи α к общему числу n , т.е. $\rho = \alpha/n$.

Хотя деструкция часто является нежелательной побочной реакцией и ее проводят нередко сознательно с целью частичного снижения степени полимеризации, для облегчения переработки и практического использования полимеров. Например, в производстве лаков на основе эфиров целлюлозы, когда непосредственное растворение этих веществ дает слишком вязкие растворы, неудобные для нанесения покрытий, исходную целлюлозу подвергают предварительной деструкции. Частичная деструкция (пластикация) натурального каучука на вольцах облегчает его переработку в резиновые изделия. Реакция деструкции используется для установления химического строения полимеров и для полученных ценных низкомолекулярных веществ из природных полимеров (деструкция целлюлозы и крахмала в глюкозу, расщепление белков в аминокислоты).

Факторы, приводящие к деструкции полимеров, можно разделить: на физические (тепло, свет, ионизирующее излучение), и на химические (гидролиз, алкоголиз, окисление и др.)

Химическая деструкция наиболее часто наблюдается у гетероцепных полимеров: она протекает избирательно за счет разрыва связи между углеродом и гетероатомом. Конечным продуктом является мономер. Карбоцепные полимеры макромолекулы, которых не содержат кратной связи обычно мало склонны к химической деструкции. Например, деструкция крахмала в глюкозу:



На деструкцию влияют физические воздействия (тепло, свет, излучение), для различных полимеров существует свой порог термической устойчивости. Большинство из них разрушается уже при 200-300⁰С, но имеются и термостойкие полимеры, например, политетрафторэтилен, который выдерживает нагревание выше 400⁰С. Наиболее страдают от воздействия фотоокисления ниточные материалы и волокна. Облучение полимеров изменяет их свойства с образованием двойных связей или пространственных структур или приводит к деструкции.

Старение полимеров и методы их защиты

Старение – процесс самопроизвольного изменения свойств полимеров (прочность, эластичность, твердость и т.д.) протекающие при хранении и эксплуатации полимеров и полимеризационных материалов.

Старение результат химических процессов, обусловленных действием O_2 , озона, нагревания, света, радиационного излучения, механической деформации, которые приводят к изменению структуры и деструкции.

Старение возможно также за счет испарения из полимерной композиции летучих компонентов (ингибиторы, пластификаторы), а также релаксация цепей или их участков у ориентированных материалов (для изменение свойств полимерных материалов проводят ориентированное изменение структуры).

В близкой связи с процессами старения находятся явление утомления и усталости полимеров. Утомление наступает в результате длительного нахождения полимеров в напряженном состоянии, и статическое утомление вызывает постепенное изменение свойств материалов, называемое усталостью. Эти изменения обратимы и необратимые. Необратимые изменения заканчиваются разрушением полимерного образца.

Процессы старения могут быть замедлены путем введения в полимеры противостарителей ингибиторов, пластификаторов, антиоксидантов веществ, защищающие от окисления (ароматические амины, дифениламины, *p*-аминофенол, фенолы, оксидифенилы). Подвижный водород легко отрывается от ингибитора и насыщает радикалы, образовавшиеся при деструкции полимера с образованием новых радикалов с ароматическим ядром.

Защита (реакции) от озона. Введением физических противостарителей стойкой к озону и непроницаемой для него парафины, озокерит покрывают тонким слоем.

Защита от световой старения лучей полимеров обеспечивается органическими красителями: азокрасители, анилиноранжи, хризоидины. Для повышения стойкости полимеров к радиационному излучению применяют вещества (антирады) действующие как «энергетические губки» которые способствующие рассеиванию поглощаемой энергии и отнимающие ее от защищаемых полимеров настолько быстро, что полимер не успевает разрушиться.

Для предохранения полимерных материалов от воздействия моли микроорганизмов и плесневых грибков (биологическая деструкция), вводят композицию биохимические стабилизаторы металлорганические соединения: оксихиноляты, нафтенаты меди и цинка.

Глава 5. Физико-механические свойства полимеров

1. Понятие о конформации и гибкости цепей

Конформация макромолекул – это переменное пространственное расположение всех атомов молекулы, обусловленное взаимодействием взаимно не связанных валентными связями ее структурных частей. Мономерные звенья в макромолекулах сохраняют вращательные движения вокруг единичных ковалентных связей и находятся в состоянии теплового движения (движение микроброуновского), поэтому макромолекула принимает различные конформации, при этом переход с одной конформации в другую происходит без разрыва химических связей.

Гибкость цепи макромолекул это способность полимерных цепей изменять свою конформацию в результате внутримолекулярного теплового движения звеньев под влиянием внешних механических сил.

Все особенности проявления различных физико-механических свойств полимеров и необычные свойства их растворов связаны с гибкостью макромолекул и является одной из важнейших характеристик полимеров.

Гибкость цепи полимера зависит от многих факторов, важнейшими из которых является: связь гибкости с химическим строением; потенциальный

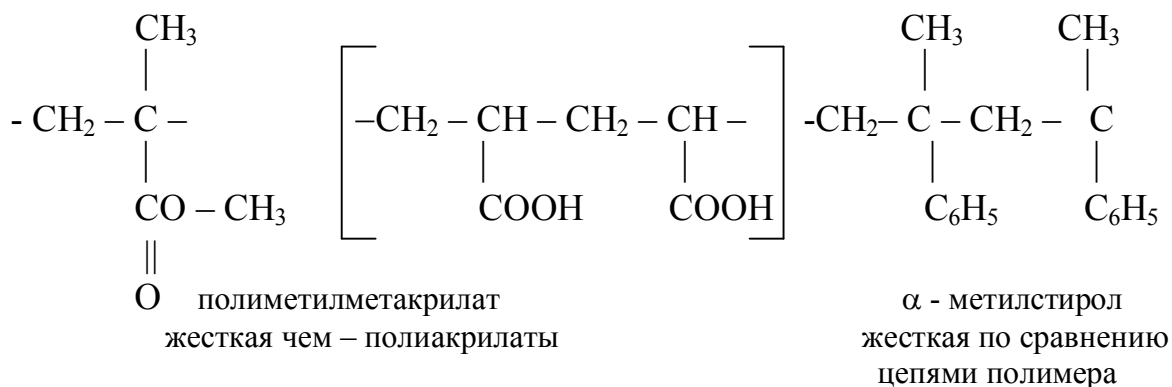
барьер вращения; молекулярный вес; размер заместителей, температура и частота пространственной сетки.

Связь гибкости с химическим строением макромолекул: наиболее гибкими являются углеводородные карбоцепные полимеры, а среди них бутадиеновые, изопреновые, бутадиенакрило-нитрильные каучуки. Наличие в полимерах полярных групп (ОН, СНО, СООН, NH₂, Cl) приводит к увеличению жесткости цепей, так как возрастает активационный барьер вращения.

Потенциальный барьер вращения. В каждом звене макромолекулы, кроме атомов, расположенных в цепи главных валентностей, имеются атомы, расположенные сбоку от нее (атомы водорода и атомные группы). Поэтому при повороте относительно С - С связи непременно изменится расстояние между этими боковыми атомами. Так как энергия взаимодействия между атомами или группами атомов зависит от расстояния между ними, то при внутреннем вращении должна изменяться энергия молекул. Для поворота одной части молекулы относительно другой необходимо затратить работу, величина которой зависит от химического состава и структуры молекулы. Чем больше эта работа, тем труднее происходит характерное заторможенное внутреннее вращение.

Размер заместителей. Наличие больших по размеру по весу заместителей затрудняют вращения звеньев, например, в полистироле заместитель С₆Н₅ -тяжелый при комнатной температуре неизменяет свою конформацию ведет себя как жесткое образование.

Бутадиен стироле (С₆Н₅)-СН-СН₂-СН₂-СН=СН-СН₂- тоже влияние тяжелых заместителей можно проследить. Если число фенильных заместителей небольшое и они достаточно редки, тогда они практически не влияют на гибкость цепи. По мере увеличением числа фенильных групп гибкость уменьшается.



2. Влияние температуры на гибкости цепи

С повышением температуры кинетическая энергия молекулы увеличивается. При повышении температуры увеличивается скорость поворотов звеньев. Вращение звеньев становится более свободным. Поэтому у всех полимеров с повышением температуры увеличивается кинетическая гибкость цепи.

Частота пространственной сетки. Сильное межмолекулярное взаимодействие уменьшает подвижность звеньев. Наличие химических связей (например, в сшитом полимере) которые является более прочными, еще сильнее

влияет на подвижность звеньев. В сетчатом полимере очень частой пространственной сеткой гибкость цепей не проявляется совсем.

Гибкость цепи – это один из основных признаков полимеров на их основе полимеры делят на два больших класса: каучукоподобные полимеры и пластические массы. Каучукоподобные полимерам относятся полимеры очень гибкими цепями (при $t=20-25^{\circ}\text{C}$). Полимеры, цепи которых жесткие при 25°C называются пластическими массами. Но такое деление полимеров условно, так как кинетическая гибкость цепи зависит от температуры. Например, пластмассы при нагревании переходят в каучуки, (поливинилхлорид, полистирол), а каучуки при понижении температуры переходят в твердые пластмассы.

Наименьшей гибкостью обладают макромолекулы биополимеров имеющей конформации спирали. Наиболее гибкими являются макромолекулы природных полимеров целлюлозы, силоксановые полимеры (полимеры с кремнием из элементарноорганических полимеров).

В процессе теплового движения цепные молекулы непрерывно изменяют свою форму изгибаясь, скручиваясь и раскручиваясь в соответствии со случайными тепловыми толчками, действующими на различные участки цепи. Размеры этих участков не является строго определенными, а изменяются в зависимости от случайного характера расположения соседних молекул и флуктуации теплового движения. Средняя величина такого участка получила название сегмента цепной молекулы.

Сегмент – статический элемент, или отрезок цепи, положение которого в пространстве не зависит от положения соседних звеньев. Чем больше гибкость цепей молекулы, тем меньше и участки (сегменты) оказываются способными тепловому движению. Таким образом, величина сегмента является мерой гибкости макромолекулы. В более гибких цепных макромолекулах в состав сегмента входит 10-20 звеньев, в жестких макромолекулах сегмент может состоять из многих десятков звеньев.

3. Агрегатные и фазовые состояния и структура ВМС

Агрегатные и фазовые состояния.

Для низкомолекулярных тел или соединений характерны три агрегатные состояния – газообразное, твердое и жидкое.

Эти состояния различаются характером движения молекул или атомов и плотностью упаковки.

У ВМС, вследствие специфики строения и больших значений энергий межмолекулярного взаимодействия газообразное состояния отсутствует, они могут в только двух агрегатных состояниях: твердом и жидком.

Для твердого состояния – характерна высокая плотность упаковки макромолекул и малые расстояния между ними.

Жидкое состояние характеризуется более свободным движением макромолекул, которые обладают кроме колебательной также поступательной степенью свободы, а плотность упаковки близки к твердым телам.

Фазовое состояние. Фазой называется часть системы отделенная от другой части поверхности раздела и отличающиеся от нее термодинамическими свойствами (энергия, энтальпия, энергией Гиббса).

Различают три фазы: газообразные, твердокристаллические, жидкие. Жидкое фазовое состояние характеризуется отсутствием кристаллической решетки и его называют *аморфными* или *стеклообразными*.

Твердым агрегатным фазовым состоянием считается и кристаллическое, аморфное (стеклообразное).

Поскольку твердые тела могут в кристаллическом или аморфном состоянии существует два возможных пути перехода, из равновесного жидкого состояния в твердые кристаллизация и стеклования.

Кристаллизация – процесс образования новой фазы.

Стеклования – это процесс перевода легко подвижной жидкости в твердое состояния без изменения фаз, т.е. при стеклования все свойства вещества изменяются, т.е. свойства характерного для жидкого состояния и тела приобретают свойства – твердого тела.

Главные особенности физических свойств полимеров ярче всего проявляется в линейных полимеров, молекулы которых не имеют разветвлений.

Разветвленные полимеры по мере увеличения степени разветвленности их молекул, более приближаются по физическим свойствам к обычным низкомолекулярным веществам.

Очень близки по свойствам к линейным полимерам пространственные полимеры. Единственным отличием является отсутствие текучести и растворимости.

4. Физические состояния

Физические состояния полимеров два: твердое и жидкое.

По механическим свойствам полимерные вещества делят на три большие группы: текучие, высокоэластические и твердые полимеры.

1. Текучие полимеры способные обратимо изменять свою форму под действием даже очень малых механических напряжений. Они могут в аморфном состоянии например, полиизобутилены, фенолформальдегидные полимеры (резолы).

1. Высокоэластичные полимеры способны обратимо деформироваться при воздействии относительно небольших напряжений. При нагревании многие полимеры становятся эластичными, а комнатной температуре они твердыми.
2. Твердые полимеры при нагревании становятся эластичными (полистирол, поливинилхлорид.) и мало изменяют свою форму даже при небольших механических нагрузках. Эти полимеры имеют как аморфное, так и кристаллическое состояние, после устранения нагрузок они способны восстанавливать свою первоначальную форму. Твердые аморфные полимеры, не успевшие при охлаждении закристаллизовываться, но потерявшие текучесть называется стеклообразными полимерами.

Аморфные линейные полимеры могут встречаться в трех физических состояниях – твердом, эластическом и текучем.

Полимеры в текучем состоянии по многим свойствам аналогичны к жидкостям, но отличаются от них очень большой вязкостью. Поэтому текучие состояния полимеров отличие от текучего состояния обычных жидкостей, называют вязко-текучим состоянием.

Аморфный полимер всегда находится в том или ином состоянии (в зависимости от температуры и условий механического воздействия) и непрерывно переходит из одного состояния в другое без скачкообразных изменений термодинамических свойств.

Следовательно, фазовое состояния аморфного полимера во всех его физических состояниях одно и то же – жидкое.

При нагревании или охлаждении один и тот же полимер переходит из одного состояния в другое. Например, полиизобутилен находится при комнатной температуре в эластическом состоянии, при нагревании может быть переведен вязко-текучее состояние, а охлаждением в стеклообразное.

Высокоэластическое состояние особое физическое состояние полимерных соединений и напоминающее жидкое состояние и характеризуется способностью тел изначальным обратимым изменением формы под влиянием сравнительно небольших приложенных нагрузок. Способность тел растягиваться 10-15 раз по сравнению со своей первоначальной длиной называется эластичности тела или материалы называют эластичными.

Так, натуральный каучук способен обратимо растягиваться в 10-15 раз по сравнению со своей первоначальной длиной.

Стеклообразное состояние характеризуется наличием колебательного движения атомов входящих в состав цепи, около положения равновесия.

Вязко-текучее состояния характеризуется подвижностью всей макромолекулы, как единое целое. При нагревании полимера сначала проявляется колебательное движение звеньев, а при более высокой температуре движение цепей. Следовательно, при повышении температуры аморфный линейный полимер переходит из стеклообразного состояния в высокоэластическое, и затем вязко-текучее состояние. При понижении температуры полимер проходит все три состояния в обратном порядке.

Температура перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние (и обратно) называется температурой стеклования T_c . Температура перехода из высокоэластического в вязко-текучее состояние (и обратно) называется температурой текучести, T_T . При температуре ниже и выше температуры стеклования полимер находится в одном и том же фазовом состоянии – аморфном.

5. Механическая прочность и долговечность полимеров

Под твердостью тел понимают, способность материала противостоять внедрению в его поверхностные слои инородного жесткого тела.

а) Прочность полимеров.

Прочность – это свойство материала сопротивляться к разрушению по действию механического напряжения. Под разрушением материала понимают прекращение его сопротивления деформированию, вызванному действием внешней силы.

Для количественной оценки прочности используют различные показатели термин предел прочности тел.

Долговечность- это время момента нагружения силы до разрушения полимерного тела. Долговечность полимеров зависит от химической природы и

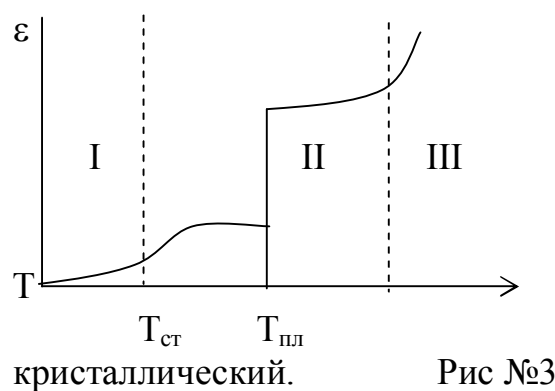
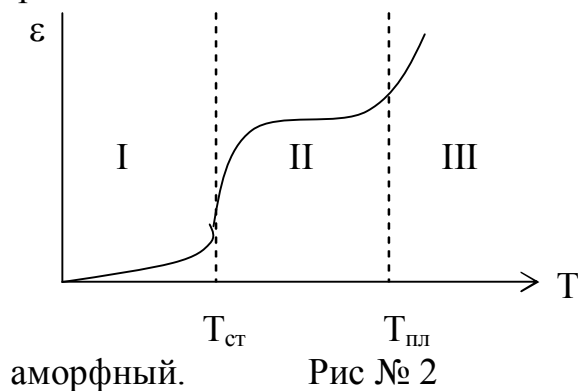
от особенностей надмолекулярного строения, размера, и вида напряжения, температуры, характера окружающей среды.

Временная зависимость прочности при статической нагрузке называется статической усталостью материала, временная зависимость прочности при динамической нагрузке называется усталостью материала. Часто оба эти явления называют утомлением материала. Явления статической и динамической усталости наблюдаются при деформации металлов, силикатных стекол, пластических масс, волокон, резин и других материалов.

6. Термомеханические свойства полимеров

Для определения физического состояния полимеров и границ их существования изучают термомеханические свойства полимеров, исследуя изменение деформируемости полимеров в широком интервале температур.

Также выявляя $T_{ст}$, $T_{тек}$, $T_{пл}$, $T_{пр}$, T_p . Зависимость деформируемости под приложением напряжения от температуры выражается термомеханическими кривыми.



I-область стеклообразного состояния, характеризуется небольшими упругими деформациями, подчиняется закону Гука ($\epsilon_{диф}$) $\epsilon = const$ называемая изменением средних межатомных и межмолекулярных расстояний и валентных углов макромолекул $T_{ст}$ зависит от: 1) молекулярной массы, 2) химического строения полимера. При определении молекулярной массы данного гомологического ряда $T_{ст}$ становится постоянной. Например, $T_{ст} = const$ полистирол $M = 40000$, полиизобутилен $M = 1000$. Чем гибче молекула, тем при, меньшем M достигается $T_{ст} = const$.

Неполярные гибкие макромолекулы имеют низкие $T_{ст}$, а полярные молекулы, имеющие сильные межмолекулярные взаимодействия имеют большую температуру стеклования.

II-область высокоэластичного состояния полимера, характеризуется большими обратимыми деформациями, обусловлены изменениями в конформации под действием тепла и внешних сил. После снятия нагрузки и тепла самопроизвольно восстанавливаются прежние формы, т.е. макромолекулы вновь сворачиваются.

Неполярные полимеры каучук и полиизобутилен имеют большую гибкость, и малое межмолекулярное взаимодействие, обладают большой высокоэластичностью при обычной температуре. У сильнополярных молекул высокоэластичность достигается только при высоких температурах.

III- область вязкотекучего состояния полимера, и характеризуется с необратимой деформацией (текучестью) под действием внешних сил.

В этой области резко возрастает величины деформации связанные с истинным течением, т.е. относительно перемещением цепей как единого целого. $T_{тек}$ зависит от :

1. Молярная масса. Для низкомолекулярных гомологов аморфных полимеров T_T и $T_{ст}$ совпадают. По мере увеличения молярной массы термомеханическая кривая смещается в сторону более высоких температур и при некоторой молярной массе. Температура перехода $T_{перех}$ – расщепляется на $T_{ст}$ и T_T . С дальнейшим увеличением молярной массы $T_{ст} = const$, а T_T увеличивается, т.е. возрастает температурный интервал высокоэластичности. $T_{ст}$ зависит от гибкости.

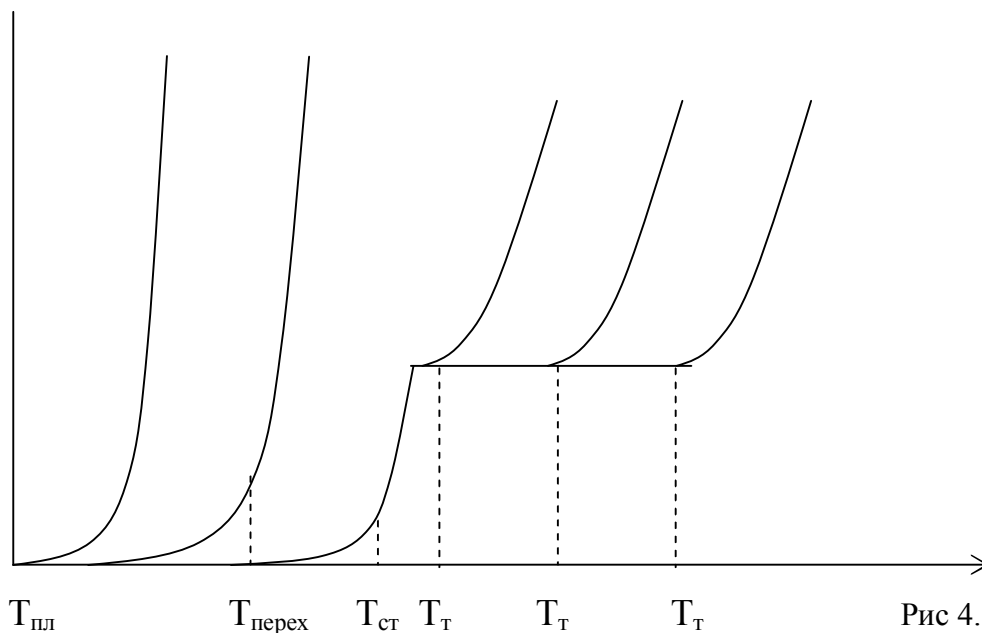
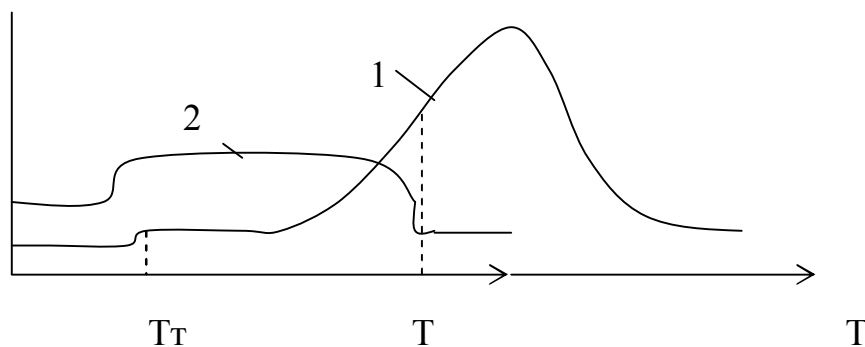


Рис 4.

2. Химическое строение. Наличие сильных полярных и межмолекулярных взаимодействий повышает $T_{тек}$. Для кристаллизирующихся полимеров во II области высокоэластическая деформация полностью развиваться не может. Она развивается выше $T_{пл}$ и ниже $T_{тек}$. Представленные термомеханические кривые выражают зависимость деформации от температуры только линейных полимеров не претерпевающих при нагревании никаких химических превращений.

Для термореактивных полимеров т.м.к. (термомеханические кривые) выражают зависимость деформации от температуры только линейных полимеров, не претерпевающих при нагревании никаких химических превращений. Для термореактивных полимеров т.м.к. имеют следующий вид:



Термомеханические кривые структурирующихся полимеров. Рис 5.

1 – т.м.к. (термохимическая кривая) для полимеров где сшивание происходит выше T_g и поэтому деформация течения уменьшается при достаточном числе. Этой связи в полимере течение становится невозможным и полимер из вязко-текучего переходит в высокоэластическое и, наконец, в стеклообразное состояние.

2 – т.м.к. для полимера где сшивание происходит ниже T_g , т.е. высокоэластическом состоянии. При дальнейшем нагревании вследствие увеличения частоты пространственной сетки, величина высокоэластической деформации уменьшается, и полимер переходит в стеклообразное состояние. Таким образом, шитый полимер может находиться только в двух физических состояниях, высокоэластическом и стеклообразным.

Вязко-текучее состояния характеризуется подвижностью всей макромолекулы, как единое целое. При нагревании полимера сначала проявляется колебательное движение звеньев, а при более высокой температуре движение цепей. Следовательно, при повышении температуры аморфный линейный полимер переходит из стеклообразного состояния в высокоэластическое, и затем вязко-текучее состояние. При понижении температуры полимер проходит все три состояния в обратном порядке.

7. Влияние ориентации на механические свойства полимеров

Одним из наиболее распространенных способов изменения структуры полимерного материала с целью упрочнения является его вытяжка в процессе переработки. При этом происходят ориентация цепей в надмолекулярных структур. При ориентации, при наложении внешнего поля наряду с ориентацией самих макромолекул происходит еще ориентация их звеньев и изменение форм гибких цепей. Малоподвижные макромолекулы поворачиваются труднее чем их звенья. Поэтому растяжение полимера прежде всего вызывает выпрямление цепей, ориентацию звеньев и только в последствии, при достаточно больших величинах деформации длительном действии нагрузки более медленный процесс ориентации самих молекул. Наоборот, после разгрузки образца дезориентируется, звенья свернутся макромолекула позже нарушиться ориентация. Ориентированное состояние термодинамически выгодно до тех пор, пока действует нагрузка, после исчезнуть с установлением равновесного состояния.

При ориентации макромолекул всегда усиливается различие свойств полимера по разным направлениям. Волокно, например обладают значительно большей разрывной прочностью в продольном направлении, чем в поперечном, что проявляются в легкой расщепляемости их на отдельные волокна. Объясняется это наличием в полимерах двух резко различных видов взаимодействия между атомами, как прочные химические связи. Упрочнение полимерного образца в продольном направлении, связано с тем, что при хорошей ориентации более крепкие структурные элементы располагаются вдоль этого направления параллельно и однородно, разрыв происходит одновременно. В результате ориентации полимер приобретает более или менее ярко выраженное фибриллярное строение. У кристаллических полимеров ориентация осуществляется путем «холодной вытяжки».

Ориентация цепей наблюдается у аморфных полимеров. Метод плоскостной ориентации аморфных полимеров нашел применения для получения

органического стекла с повышенными механическими показателями. Ориентированное стекло обладает пониженной хрупкостью и малой склонностью к образованию поверхностных трещин, а также улучшенной прочностью. При сильном ударе они не раскалываются, даже невозможно пробить их насквозь.

Ориентация оказывает большое влияние на механические свойства полимеров, поэтому современные методы изготовления высокопрочных волокон и пленок основаны на использовании явления ориентации. Природные полимеры встречающиеся в животных и растительных тканях находятся в ориентированном состоянии, что придает природным материалам высокую прочность (хлопок, шелк, волосы, сухожилия мышечная ткань, волокна стеблей растений). Изучения механических свойств таких биологических объектов важно для разработки новых более совершенных методов получения высоко ориентированных полимеров.

Глава 6 . Растворы ВМС

1. Растворение набухание полимеров

Подобно низкомолекулярным веществам полимер не может быть растворен в любой жидкости. В одних полимер самопроизвольно растворяется в другом не растворяется.

Например, натуральный каучук в бензоле растворяется, а воде не растворяется. Желатин хорошо растворяется в воде, а не взаимодействует с этиловым спиртом. Очевидно, в одних случаях полимер и низкомолекулярный жидкость имеют взаимное сродство, а в других оно отсутствует, в первом случае, когда полимер раствориться образуется истинный раствор. Однако истинные растворы полимеров имеют свои особенности. К ним относятся (растворы полимеров) набухание, высокая вязкость, медленная диффузия. Все это обусловлено огромной разницей в размере частиц смешиваемых компонентов (компоненты ВМС – растворитель). Растворы полимеров имеют характерную особенность, прежде чем растворяться полимер «набухает», т.е. поглощает низкомолекулярную жидкость, увеличиваясь в массе и объеме.

При набухании происходит изменение структуры полимера, резко возрастает объем образца (полимера). Различают ограниченное и неограниченное набухание.

Неограниченное набухание – это набухание процесс самопроизвольного перехода в растворении. Особенность растворения полимера состоит в том, что смешиваются компоненты, размеры молекул которых различается в тысячи раз. Отсюда и разная подвижность молекул (т.е. растворение зависит от движения молекул и макромолекул).

Неограниченное набухание аналогично неограниченному смешиванию жидкостей, например, воды и этилового спирта или воды и серной кислоты. Поскольку молекулы обеих жидкостей малы и подвижны, их взаимное проникание происходит с одинаковыми скоростями и жидкости смешиваются.

Ограниченным набуханием – называется процесс взаимодействия полимеров с низкомолекулярными жидкостями ограниченной только стадией поглощения полимером. Самопроизвольного растворения не происходит, цепи полимера полностью не отделяются друг от друга. При этом образуется две

сосуществующие фазы. Одна фаза – представляют собой раствор низкомолекулярной жидкости в полимере, а другая является либо чистой низкомолекулярной жидкостью.

Линейные полимеры ограниченно смешиваются при определенной температуре, давлении и концентрации, но при повышении температуры ограниченное набухание переходит неограниченное. Ограниченное набухание линейных полимеров объясняется тем, что энергия взаимодействия цепей между собой больше энергии и их взаимодействия с молекулами растворителя, вследствие чего цепи полностью не отделяются.

Повышение температуры способствует нарушению связей между цепными молекулами, и ограниченное набухание переходит в неограниченное. Если в полимере имеются пространственная сетка образованная химическими связями, то цепи ни при каких температурах не могут быть разделены. Следовательно, сетчатые полимеры нерастворимы, однако они могут набухать. Поскольку набухание связано с раздвижением цепных макромолекул или более сложных надмолекулярных структур, межмолекулярные связи нарушаются, разрыв химических связей в цепи полимера не происходит.

2. Факторы определяющие растворение и набухание полимеров

На способность полимеров образовать гомогенные термодинамически устойчивые системы влияют следующие факторы:

- 1) *природа полимера и растворителя;*
- 2) *молекулярный вес полимера;*
- 3) *гибкость цепи полимера;*
- 4) *химический состав полимера;*
- 5) *химические связи поперечные между цепями;*
- 6) *температура;*
- 7) *кристаллическая структура полимера.*

Набухание зависит от природы полимера, т.е. от химического строения, от полярности растворителя и полимера.

Если звенья цепей полимера и молекулы растворителя близки по полярности, то энергия взаимодействия между однородными и разнородными молекулами одинаково и происходит набухание молекул. Если звенья (цепи полимера и растворителя) сильно различаются по полярности, то набухание и растворение не происходит.

Неполярные полимеры (полиизопрен, полибутадиен) неограниченно смешиваются с предельными углеводородами (бензином), а с водой не взаимодействуют.

Полярные полимеры – целлюлоза, поливиниловый спирт, совершенно не взаимодействует с бензолом, бензином, с углеводородными растворителями и хорошо набухают воде, т.е. в полярных жидкостях.

Полимеры, в состав которых входят группы средней полярности, растворяется лишь в жидкости средней полярности. Например, полистирол растворяется в бензоле, ксилоле, в бензине, а воде не растворяется.

Полиметилметакрилат набухает только в дихлорэтано, полихлоропрен в дихлорэтано и бензоле.

Гибкость цепи полимера. Растворение полимера связано с гибкостью цепи.

Если цепь гибкая некоторые участки ее могут раздвинуться без большей затраты энергии полимер неограниченно набухает. Например, неполярные жесткоцепные полимеры не могут перемешаться по частям, поэтому для отделения двух жестких цепей друг от друга следует затратить большое количество энергии.

Молекулярный вес. Чем выше молекулярный вес полимера, тем больше энергия взаимодействия между цепями и растворимость низкая. Для отделения длинных цепей друг от друга требуется большая затрата энергии, чем для раздвижения коротких.

Химический состав. Многие полимеры в зависимости от условий их получения могут иметь неодинаковые химические составы. Например, ацетат целлюлозы могут иметь разную степень ацетилирования, образцы нитрата целлюлозы – разную степень нитрования, поливинилацетат могут содержать разное количество не омыленных ацетильных групп.

Такие полимеры обладают различными растворимостями. Например, ацетат целлюлозы растворяется в CH_3COOH , HCOOH и не растворяется в углеводородах, три нитроцеллюлоза в ацетоне набухает, углеводородах в бензине не растворяется.

Кристаллическая структура: кристаллические полимеры растворяется хуже, чем аморфные. При комнатных температурах кристаллические полимеры не растворяются даже жидкостях, сходных по полярности, полиэтилен – при 20°C ограниченно набухает в н-гексане (C_6H_{12}) и растворяется в нем только при нагревании.

Сетчатые полимеры, имеющие поперечные химические связи трудно растворяются, так как химические связи между атомами прочны. Сшитые полимеры (резина) не растворяются.

Если количество поперечных связей не велико сравнительно, т.е. отрезки цепей между мостиками достаточно большие то молекулы низкомолекулярных веществ могут проникать сразу в полимер.

Увеличение количество поперечных связей приводит к уменьшению способности полимера поглощать низкомолекулярную жидкость, при наличии частой пространственной сетки полимер полностью теряет способность набухать (вулканизация каучука).

Температура. Для большинства полимеров увеличивается растворимость с повышением температуры.

Устойчивость полимерных материалов к растворителем. При эксплуатации полимерных материалов очень важно чтобы материал совершенно не взаимодействовал со средой. Так по отношению к воде или водяным парам, наиболее устойчивы полиэтилен, полипропилен, полибутадиен, политетрафторэтилен, полистирол, поливинилхлорид, кремний органические полимеры, не набухают, не растворяются в воде. Полимеры, содержащие OH – группы также неустойчивы к воде.

По отношению к минеральным маслам и бензину неустойчивы неполярные полимеры *бутадиенстирольные*, натуральные и синтетические, полиизопреновые, бутадиеновые каучуки. Наоборот бутадиен нитрильные и хлорпреновые каучуки стойки к маслам и бензинам и сюда относятся бензостойкие, маслостойкие политетрафторэтилен, поливиниловый спирт. Кроме водо и бензостойкости, очень важной характеристикой полимеров является их стойкость к действию различным агрессивным средам (концентрированные кислоты, щелочи, NaOH, HNO₃, H₂SO₄). В этом отношении наиболее стойки поливинилхлорид и особенности политетрафторэтилен.

3. Свойства концентрированных и разбавленных растворов полимеров

Растворы полимеров, в отличие от растворов низкомолекулярных веществ обладают высокой вязкостью. Вязкость определяет силу внутреннего трения жидкостей при их течении. Чем больше энергия межмолекулярного взаимодействия, тем больше сила внутреннего трения и тем больше вязкость. Увеличение вязкости оценивается характеристикой вязкости $[\eta]$.

Даже разбавленные растворы полимеров (1г/100 мл) имеют очень высокую вязкость. Например, вязкость 1% раствора каучука в бензоле в 18 раз больше вязкость бензола. На вязкость разбавленных растворов влияет следующие факторы:

- 1) молекулярная масса и форма макромолекул: с увеличением молекулярной массы полимеров вязкость возрастает (спрямления цепей и увеличение межмолекулярного взаимодействия).
- 2) влияние природы растворителя: в хороших растворителях, где клубки набухают больше, вязкость возрастает. В плохих растворителях, вязкость меньше.

Концентрированные растворы – это растворы, в котором концентрация полимера превышает 1г/100мл. С увеличением концентрации вязкости возрастает быстрее и зависимость $\eta_{\text{отн}} = f(c)$; $\eta_{\text{абс}} = f(c)$, $\eta_{\text{уд}} = f(c)$ графически выражается не прямыми, а кривыми линиями. Для определения вязкости растворов применяют различные методы: капиллярная вискозиметрия, ротационные вискозиметры, метод падающего шарика.

В растворах низкомолекулярных веществ коэффициенты вязкости аддитивно складываются $\eta = \eta_1 \cdot N_1 + \eta_2 \cdot N_2$, где η , η_1 , η_2 – коэффициенты вязкости раствора, и растворителя, N_1 , N_2 – мольные доли компонентов в растворе.

Одним из критериев, позволяющим отличить разбавленные растворы от концентрированных является критерий Дебая, характеризующий степень заполнения объема раствора макромолекулами; если

$[\eta]/[c] < 1$ – разбавленный раствор,

$[\eta]/[c] > 1$ – концентрированный раствор,

где, $[\eta]$ -характеристика вязкости,

c – концентрации раствора.

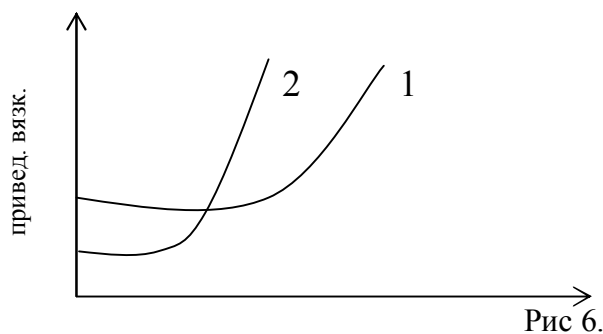
В разбавленных растворах большинство макромолекул имеют вид клубка. Эффективный объем клубка равен сумме объема сухого полимера и замоченного клубкам растворителя. В концентрированных растворах происходит

перекрытие эффективных объемов с образованием системы взаимодействующих макромолекул и надмолекулярных образований.

Чем больше молекулярные массы, тем больше эффективный объем и тем больше $[\eta]$, тем при меньших значениях $[c]$ раствор становится концентрированным.

Концентрированные растворы условно подразделяются на умеренно концентрированные и высококонцентрированные.

К высококонцентрированным растворам относятся пластифицированные системы.



- 1 – в термодинамически хорошем растворителе
- 2 – в термодинамически плохом растворителе.

В (1) – в области низкоконцентрированной, взаимодействие полимер – растворитель больше чем в плохом. Поэтому молекулы растянуты в большей степени, оказывая большое сопротивление, большую вязкость. С увеличением концентрации вязкость увеличивается, но термодинамически хорошем растворителе это увеличение происходит в меньшей степени, чем в плохом растворителе, это объясняется уменьшением объемов макромолекул с ростом концентраций за счет взаимного отталкивания в термодинамически хорошем растворителе. Варьирование качества растворителя, концентрации, температуры влияет на такие параметры как теплота и энтропия активации вязкости раствора и т.д. А эти параметры характеризуют прочность структур полимерного материала.

4. Релаксационные процессы

Релаксация – «ослабление» (означает) под этим термином понимают обычно процесс установления статического равновесия в физической или в физико-химической системе. Скорость установления равновесия связана с вероятности перехода системы из одного состояния равновесия в другое. Эти переходы происходят под влиянием различных причин, например, в жидкости, под влиянием теплового движения происходит непрерывное перегруппировки молекулярных реагентов, вероятность этого процесса выражается законом Больцмана:

$$w = \gamma \cdot e^{-\frac{\Delta U}{RT}}$$

γ - частота колебаний молекул,

ΔU – энергия активации т.е. разность.

Полимерные цепи вследствие больших размеров обладают малой подвижностью и время их релаксации очень велико.

Величина, обратная вероятности осуществления перегруппировок, характеризует их скорость и называется временем релаксации этого процесса:

$$\gamma = \gamma_0 e^{\frac{\Delta U}{RT}}$$

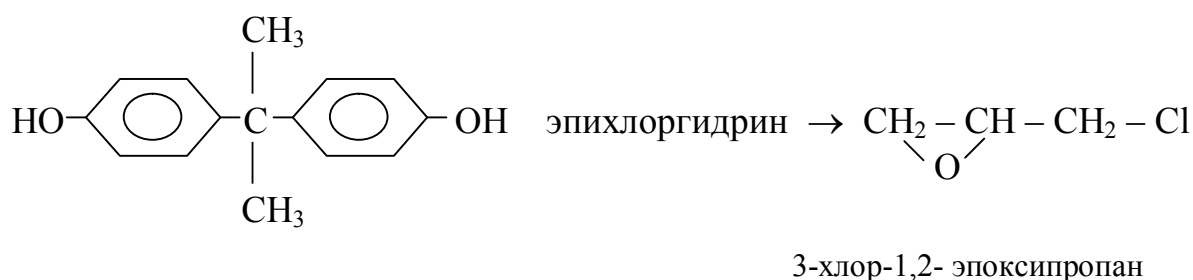
γ_0 – период колебания атомов равным 10^{-14} сек.

Время релаксации ВМС (время необходимая перегруппировок) составляет 10^{-4} , 10^{-6} и 4-6 порядок больше, чем время релаксации в низкомолекулярных жидкостях.

Процессы, в которых равновесие устанавливается во времени называется релаксационными. К ним относится выравнивание неравномерного распределения концентраций растворенного вещества в результате деформации, ориентации молекул диэлектрика в электрическом поле, процесс развития высокоэластической деформации.

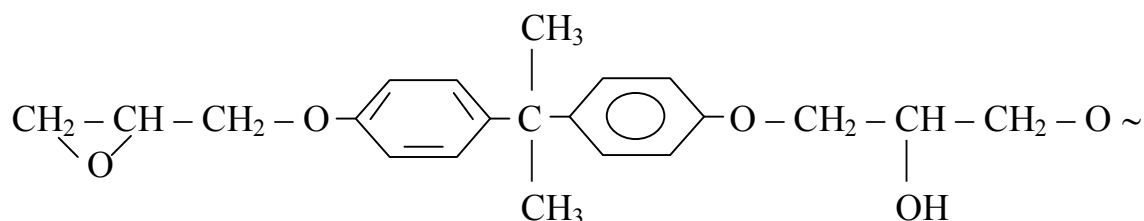
5. Эпоксидные смолы ,полимерные латексы (клеи) дисперсы

Эпоксидные ВМС содержащие эпоксидные глицидные группы – $\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{O}$



его получают из пропилена.

В зависимости от исходного соотношения эпихлоргидрина и дифенилпропана получают различные продукты – от вязких жидкостей до (клеи) твердых веществ. Несколько стадии взаимодействия:



Эпоксидные и гидроксильные группы в молекуле могут взаимодействовать со многими соединениями: фенолами, карбоновыми кислотами, ангидридами дикарбоновых кислот, аминами, изоцианитами. Их используют для повышения молекулярной массы низкомолекулярных продуктов получения трехмерных неплавких и нерастворимых полимеров. Благодаря наличию гидроксильных групп в макромолекулярных цепях эпоксидные смолы отличаются высокой адгезией к разнообразным материалам. Плотность отверженных эпоксидных смол 1200 кг/м^3 . Эпоксидные смолы применяют для изготовления клеев превосходящих по своим

свойствам все известные до сих пор синтетические и природные клеящие вещества.

6. Пластификаторы и пластификация

Пластификаторы, вещества предназначенные для уменьшения в полимерах межмолекулярных сил взаимодействия, т.е. для повышения их гибкости и растяжимости. В качестве пластификаторов применяется трикрезолфосфат дибутилфталат и другие вещества.

При производстве полимерных изделий необходимо временно убавлять действие межмолекулярных сил, предоставлять макромолекулам возможность перемещаться относительно друг друга, сообщать полимеру текучесть. Это достигается путем нагрева полимера до температуры, превращающей $T_{тек}$, которая может находиться выше температуры разложения полимера, кроме того, многие широко применяемые в технике полимеры, такие как поливинилхлорид, нитроцеллюлоза и полистирол, слишком хрупки для некоторых назначений. Эластомеры (каучукоподобные материалы), которые мягки, гибки и прочны при комнатной температуре, но становятся хрупкими и ломкими при сильном охлаждении, т.е. обладают низкой морозостойкостью.

Для успешного формования изделий из таких полимеров необходимо искусственно снизить теплоту активации вязкого течения и $T_{тек}$, а для расширения температурной области их эксплуатации – увеличить интервал $T_{тек} - T_{стекл.}$, т.е. область высокоэластической деформации, или хотя бы снизить температуру стеклования. Это цель достигается при помощи пластификации, под которой обычно понимают повышение высокоэластических и вязкотекучих свойств с одновременным уменьшением хрупкости.

Пластификация осуществляется введением в полимер пластификаторов – высокомолекулярных веществ, которые способны частично или неограниченно смешиваться с полимерами. В этом отношении пластификаторы ничем не отличаются от обыкновенных растворителей. Пластификаторы нелетучие высококипящие вещества применяются, чтобы не утрачивали полимеры свойства, приобретенные при пластификации.

Пластификаторы должны хорошо совмещаться с полимером, образуя с ним истинный раствор, прочно и длительное время удержаться в полимерной композиции, не отслаиваться даже при очень низких температурах.

В производстве пластификаторы делится, на истинные и на ложные, они повышая пластичность, не увеличивают эластичности и морозостойкости. Например, парафин является ложным пластификатором для натурального каучука, трикрезол фосфат истинным пластификатором эфиров целлюлозы.

Для гибких и мягких высокоэластичных тел роль пластификаторов заключается в усилении или сохранении этих свойств, при низких температурах.

Введение пластификаторов снижая потенциальные барьеры внутреннего вращения и облегчая взаимное перемещение макромолекул, уменьшает энергии активации E перегруппировок и следовательно время релаксации Γ в соответствии с формулой.

$$\Gamma = \Gamma_0 e^{\frac{E - a\sigma - \epsilon c}{RT}}$$

где a , b и G_0 – константы для данной системы; σ - напряжение, S – контракция пластификатора в полимерном материале.

Модификация полимеров направленное изменение тех или иных свойств во время синтеза полимеров, при этом область их применения расширяется, так как процесс дешевле, чем синтез новых мономеров и полимеров. Можно модифицировать полимеры, не затрагивая при этом их химического состава и молекулярной массы, только за счет изменения химического строения макромолекулы.

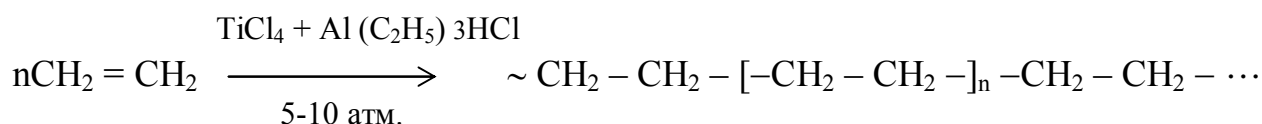
Глава 7.

1. Наиболее важные природные и синтетические полимеры

Среди карбоцепных полимеров наибольшее значение имеют полимеры виниловых соединений, диеновых углеводородов и их производные.

К органическим гетероцепным полимерам относятся полиэфиры, полиамиды, алкиды, фенол альдегидные, мочевины альдегидные, эпоксидные полимеры и полиформальдегиды, а также природные высокомолекулярные вещества белки, целлюлоза и нуклеиновые кислоты.

Полиэтилен $\sim \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$ продукт полимеризации этилена. В зависимости от условий полимеризации различают три вида полиэтилена.



1. Полиэтилен высокого давления или низкой плотности получаемый при давлении 1500-2000 атм. при температуре порядка 180⁰С инициатор, кислород.
2. Полиэтилен среднего давления 35-40атм и 125-150⁰С, катализаторы оксиды металлов.
3. Полиэтилен низкого давления. Реакция осуществляется в среде органического растворителя при температуре 80⁰С и давлении 5атм катализатором являются комплексы Циглера-Натта.

Из одного и того же мономера получают разные виды полиэтиленов, и они представляют собой, совершенно различные материалы. Наиболее сильно разветвлен полиэтилен высокого давления. Полиэтилен среднего давления является практически линейным полимером, а полиэтилен низкого давления занимает промежуточное положение. Эти отличие в строении резко отражается в физико-механических свойствах этих полимеров.

Полиэтилен высокого давления – мягкий и эластичный материал, а полиэтилены среднего и низкого давления жесткие продукты. Все полиэтилены обладают высокой морозостойкостью. Они стойки ко многим агрессивным средам (кислотам и щелочам) и органическим жидкостям, они не растворяются в бензоле, толуоле, ксилоле, хлорбензоле, хлороформе и четыреххлористом углероде.

Полиэтилен представляет собой твердый с перламутровым отливом материал, почти прозрачный в тонких пленках, для технических целей наиболее пригоден полимер с молекулярной массой 50-80тыс.

Из полиэтилена производят бесшовные коррозионно-стойкие трубы, изоляционные оболочки электропроводов, пленки и широко применяется в качестве упаковочного материала.

Существенным недостатком полиэтилена является его быстрое старение, которое резко замедляется при введении в полимер различных противостарителей таких как фенолы, амины и газовые сажи.

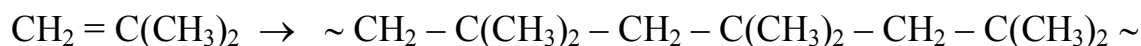
Полипропилен. $[-\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) -]_n$ получают ионной полимеризацией пропилена в присутствии катализатора Циглера - Натта.

Он отличается высокой прочностью на разрыв, жесткостью и твердостью.

По прочности на разрыв он превосходит полиэтилен, уступая ему по морозостойкости.

Стереорегулярный полипропилен отличается высокой прочностью и жесткостью. Из него изготавливаются трубы и трубопроводы для подачи горячей воды, и еще различные емкости для химических веществ, бутылки или посуды все возможного назначения.

Полиизобутилен - $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)_2$ получают ионной полимеризацией изобутилена в присутствии в качестве катализатора соединения галогена (AlCl_3, B). Полиизобутилен представляет собой мягкий эластичный каучукоподобный материал, обладающий хорошей стойкостью к агрессивным средам и водостойкостью:



Полиизобутилен отличается от натурального каучука тем, что он сохраняет эластичные свойства при очень низких температурах (до $\sim 55^\circ\text{C}$) они легко кристаллизуются при растяжении, хотя в нерастянутом состоянии аморфны. Как неполярный полимер полиизобутилен обладает прекрасными диэлектрическими свойствами.

Для увеличения устойчивости и прочности к полимерам добавляют активные наполнители (сажа, графит, тальк).

Полиизобутилен хорошо растворяется в ароматических углеводородах, сероуглероде, хлорированных углеводородах, не растворяются в спирте и сложных эфирах. Растворы его используются в качестве клея в производстве липкой ленты.

Полистирол $[-\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) -]_n$ получается радикальной полимеризацией стирола. Молекулярная масса колеблется в пределах 50-300 тысяч.

Полистирол – бесцветное, твердое, упругое, стеклоподобное вещество, пропускающее до 90% лучей видимого спектра плотность 1,05. При $80-150^\circ\text{C}$ он представляет собой каучукоподобный материал пластик. С помощью различных методов получения полимеров полимеризацией, сополимеризацией стирола с акрилонитрилом, дивинилом, винилкарбозолом можно получить пластики с разнообразными свойствами.

Полистирол отличается большой стойкостью к воде кислотам и щелочам, он растворим в ароматических углеводородах и сложных эфирах, но нерастворим в бензине и спирте. Полистирол широко применяется электротехнической промышленности в качестве диэлектрика, используется в производстве самых

Политрифторхлорэтилен фторопласт-3



которой обладает хорошей текучестью и легко перерабатывается обычными методами. Политрифторхлорэтилен не уступает тефлону по химической стойкости.

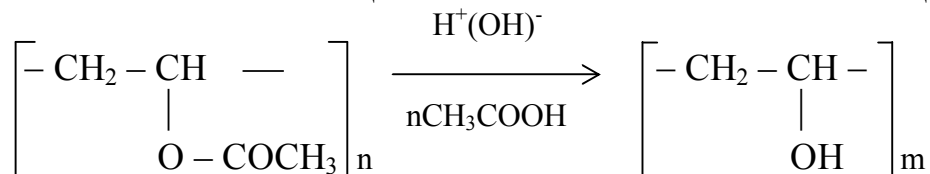
Политетрафторэтилен не растворяется ни в одном из известных растворителей, ни при каких температурах.

Поливинилацетат $[-\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{OCOCH}_3)-]_n$ получают радикальной полимеризацией винилацетата в эмульсии. Средняя молекулярная масса его составляет 10-16 тыс. и представляет собой прозрачный бесцветный материал, имеющий аморфную структуру. Образцы из поливинилацетата (бисерный полимер) могут быть растянуты в сто раз и больше, при этом прочность материалов возрастает в 50 раз.

В тех случаях, когда поливинилацетат используется в виде растворов (лаки, клеи) целесообразно проводить полимеризацию в растворителях. Поливинилацетат применяется для покрытия дерева, ткани, бумаги (моющиеся обои), черепицы и керамики для придания им гидрофобных свойств.

Поливинилацетатная дисперсия (ПВАФ) входит в состав полимерцементных и полимербетонных покрытий, используется для получения бесшовных полов не боящихся влаги, является основой водоэмульсионных красок. Эти краски высыхают за 2-3 часа.

Поливиниловый спирт. Поливиниловый спирт $[-\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{OH})-]$ винилон получают кислотным или щелочным омылением поливинилацетата.

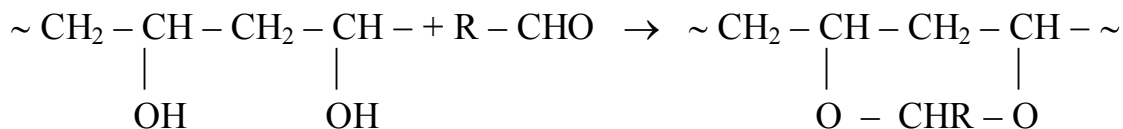


Средняя молекулярная масса полимера 5-100 тыс. Технический полимер представляет собой белый порошок с температурой стеклования 80°C . Растворим в воде и концентрированных водных растворах многоатомных спиртов, не растворим в одноатомных спиртах, кетонах, эфирах и углеводородах.

Пластифицированный многоатомными спиртами поливиниловый спирт в зависимости от содержания пластификатора имеет кожеподобный или каучукообразный характер.

Поливиниловый спирт образует с водой и щелочами вязкие растворы, из которых формуют волокно и пленки. Винилон (куралон) очень прочное волокно, устойчиво к действию бактерий, гнилостных микроорганизмов и химических реагентов, мало набухает в воде, но гигроскопично.

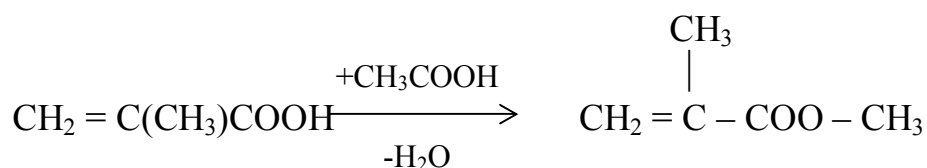
Для придания волокну свойства нерастворимости в воде его подвергают химической обработке, например, альдегидами (формальдегид ацетальдегид, масляный альдегид). Катализаторами этой реакции служат кислоты.



В зависимости от природы альдегида различают поливинилформаль, поливинилэтаналь, поливинилбутираль.

Поливинилацетаты служат для производства высококачественных изоляционных лаков, прочных, прозрачных и гибких пленок, для склейки силикатных стекол при изготовлении трехслойного безосколочного стекла – триплекса. Клеи на основе поливинилбутираля и термореактивных смол (фенолальдегидные) меламинальдегидные прочно соединяют металлы, пластмассы, дерево силикатные материалы.

Полиакрилаты. Пластические массы, получают на основе полимеров из производных акриловой ($\text{CH}_2 = \text{CHCOOH}$) и метакриловой ($\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$) кислот. Наиболее широко применяется метиловый эфир метакриловой кислоты (метилметакрилат), получаемый при взаимодействии метакриловой кислоты с метанолом:



Полиметакрилат известен нам как под названием органическое стекло или плексиглаз.

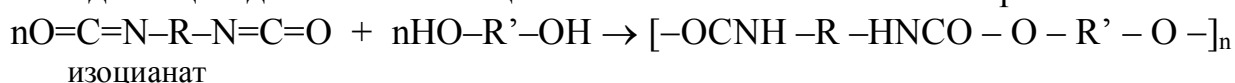
Полимеры метилметакрилата $[-\text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3) -]_n$ получают радикальной полимеризацией, применяя блочный метод. По сравнению с обычным стеклом полиметилметакрилатное стекло обладает явным преимуществом, оно более устойчиво к механическим нагрузкам менее хрупко и легко обрабатывается. Однако, его поверхностная твердость незначительна. Из него изготавливаются стекло для самолетов, различные предохранительные стекла в аппаратах и приборах, оптические и часовые стекла. Органическое стекло окрашивается во все цвета и поэтому может использоваться в виде листов для декоративных ограждений и специальных плиток. Полиметилметакрилатными эмульсиями пропитывают ткани, бумагу.

Мягкие материалы на основе эмульсионных полимеров бутилметакрилата, этил, пропил и бутилакрилатов и сополимеров акрилатов с метилметакрилатом не нуждаются в специальных пластификаторах и пригодны для изготовления гибких шлангов и трубок.

Синтетические полиакриловые латексы служат для пропитки ткани, дерева, бумаги, обработки кожи и производства ее заменителей.

2. Полиуретаны

Полиуретаны $[\text{O} - \text{CNH} - \text{R} - \text{NH} - \text{COO} - \text{R}' - \text{O}]_n$ синтезируют методом поликонденсации ди или полиизоцианатов с многоатомными спиртами.



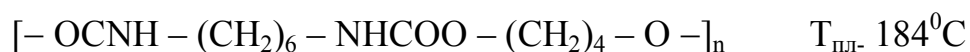
В зависимости от числа концевых групп (ОН и NCO) в исходных мономерах или олигомерах, от природы соотношения этих веществ, условий реакции, от наличия катализаторов (амины, органические кислоты,

металлорганические соединения), пластификаторов и наполнителей синтезируют линейные, разветвленные и трехмерные полимеры, сополиуретаны и блок сополиуретаны, получают эластомеры, волокно, искусственные кожи, жесткие и мягкие пенопласты, клеи, защитные покрытия с хорошей адгезией к металлам, резине, коже, бумаге и дереву.

Полиуретаны высокоплавкие кристаллические полимеры, ориентирующиеся при вытяжке. Благодаря более низкой температуре плавления по сравнению с полиамидами, полиуретаны легче полиамидов перерабатываются в волокно. Особое значение имеют износостойчивые полиуретановые каучуки (вулколлан). Обладая, кроме износостойчивости высоким сопротивлением разрыву и разрастанию трещин, стойкостью к озону, ультрафиолетовым лучам и маслам, полиуретановый каучук используется, прежде всего, для производства автомобильных и авиационных шин.

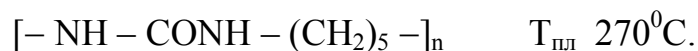
При использовании в качестве исходных продуктов веществ с функциональностью больше двух получают полиуретаны пространственного строения.

Наибольшее техническое применения имеет полиуретан, перлон получаемое из гексаметилен диизоцианата и бутандиола-1,4:

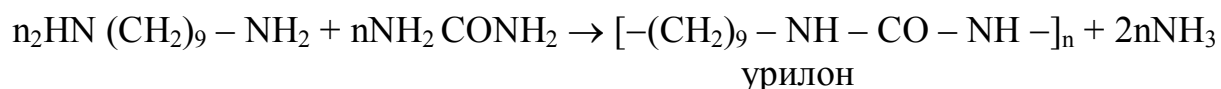


Другие полиуретаны применяют для изготовления лаков, пропиточных составов для тканей и бумаги, а также клеев.

Полимочевины очень сходны с полиуретанами по структуре



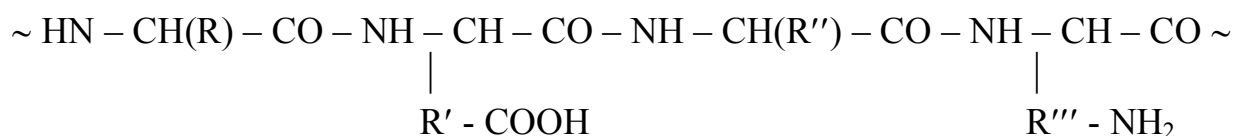
Из-за высокой температуры плавления и недостаточной термостабильности они не находят широкого применения. Единственный представитель урилон (Япония) волокнообразующий полимер имеет промышленное значение, из него изготавливают рыболовные сети и трикотажа.



3. Белки

Белки – сополимеры их называют биополимерами. В состав белков входят 20 наиболее универсальных аминокислот и редко встречающиеся аминокислоты казиен, кератин, коллаген.

Среди биологически важных полимеров видное место занимает белки и нуклеиновые кислоты, входящие в состав живой клетки. Их макромолекула всегда состоит из остатков аминокислот, соединенной между собой пептидной связью:



R, R', R'' - R''' - различные органические радикалы аминокислот.

Молекулярная масса различных белков колеблется в широких пределах – от десятка тысяч до нескольких миллионов.

В состав живых организмов входит несколько видов белков.

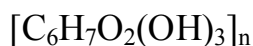
Шерсть и шелк – цепные разновидности белкового волокна. Белки составляют также основную часть животных шкур.

Простыми являются такие белки как кератин, фибрион и др. Белки этого типа носят название фибриллярных (нитьевидных) белков. Они обладают достаточно высокой жесткостью и прочностью, используются организмом для создания жестких структур. Кератин служит основным белком кожи, ногтей, волос, рогов и перьев. Из фибриона состоят шелковые нити. К фибриллярным белкам относится также коллаген, который входит в состав хрящей и сухожилий.

Целлюлоза и его производные

Целлюлоза представляет собой линейный природный полимер, состоящий из остатков D-глюкозы.

Химические свойства целлюлозы определяется присутствием в ней большего числа гидроксильных групп. В каждом элементарном звене имеется три таких группы. Для удобства формулу целлюлозы можно написать следующим образом:



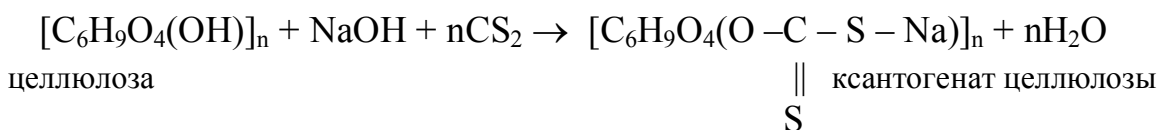
Целлюлоза химически инертное вещество она не растворяется в воде, спирте, эфире, ацетоне и других растворителях.

Целлюлоза лишено природной пластичности и не может обладать свойствами, которыми обладают ее простые и сложные эфиры. Целлюлоза широко используются в промышленности.

Для синтеза сложных эфиров целлюлозы ее обрабатывают кислотами (азотной, уксусной, масляной и др.), их ангидридами (уксусными) в присутствии кислых катализаторов, например H_2SO_4 . При получении простых эфиров на набухшую водной щелочи целлюлозу действуют галогенпроизводными (хлорэтилом, бензилхлоридом) или алкилсульфатами.

Сложные эфиры	Простые эфиры
$[C_6H_7O_2OH(ONO_2)_2]_n$	$[C_6H_7O_2(OH)_2(OCH_3)]_n$
нитроцеллюлоза	метилцеллюлоза
$[C_6H_7O_2(OOC - CH_3)_3]_n^-$	$[C_6H_7O_2(OC_2H_5)_3]_n$
ацетат целлюлозы	этил целлюлозы
$[C_6H_7O_2(OOC - CH_3)_2(OOCC_3H_7)]_n$	$[C_6H_7O_2(OCH_2 - C_6H_5)_3]_n$
ацетобутират целлюлозы	бензил целлюлозы

Для приготовления вискозы, широко используемой в производстве вискозного волокна и целлофана, целлюлозу обрабатывают раствором щелочи и сероуглеродом с последующим растворением полученного ксантогената в разбавленной водной щелочи.



Замена водорода гидроксильных групп макромолекул целлюлозы на остатки кислот или спиртов изменяет механические свойства, горючесть и

растворимость полученного вещества. Большое значение имеет природа введенного радикала и степени замещения.

Такие радикалы, как метил, сообщают полимеру растворимость в воде, радикалы – ONO_2 , - OOCCH_3 и бензил – растворимость в органических растворителях и пластификаторах.

Главной областью применения сложного эфира целлюлозы нитратов является производство пороха.

Смесь моно и динитрата целлюлозы называется коллоксилином. Она применяется для синтеза нитролака, а также для изготовления нитролинолеума, который используется в строительстве. Вводя в состав нитролаков минеральные и органические пигменты, получают нитрокрашки и эмали.

Ацетаты целлюлозы образуются при взаимодействии целлюлозы с уксусным ангидридом или уксусной кислотой. Ацетаты целлюлозы применяются в производстве ацетатного волокна, пластмасс, негорючей киноплёнки, специальных лаков (по дереву, металлу, бумаге и ткани).

Ацетобутираты хорошо совмещаются с пластификаторами. Используются в производстве пластмасс и лаков. Простые эфиры целлюлозы используются как эмульгаторы и клеи.

Бутил целлюлозу $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OC}_4\text{H}_9)_3]_n$ употребляют в производстве электроизоляционных обоев, для пропитки ткани, загустители повышающие вязкость эмульсий, эмульсионных красок.

Глава 8. Химические волокна

Некоторые высокомолекулярные соединения могут быть использованы для получения *химических волокон*.

Химические волокна делятся на искусственные и синтетические. *Искусственные волокна* изготовляют из природных высокомолекулярных соединений, в основном из целлюлозы. *Синтетические волокна* изготовляют из синтетических высокомолекулярных соединений.

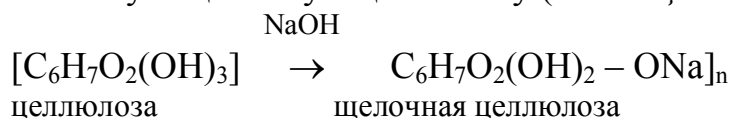
Искусственные волокна. В качестве исходного природного высокомолекулярного соединения для производства искусственного волокна выступает *целлюлоза*.

На основе целлюлозы изготавливаются вискозные, ацетатные и медноаммиачные волокна.

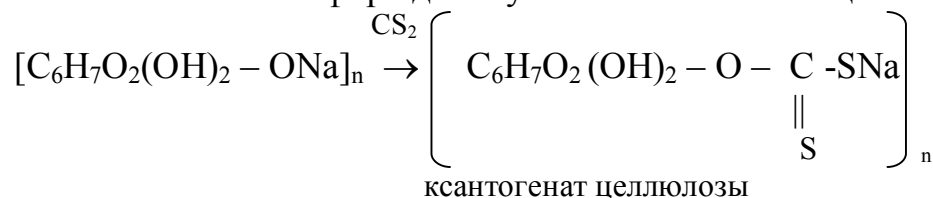
Вискозное волокно

Основным сырьем для получения вискозного волокна является древесная (обычно еловая) целлюлоза. В еловой древесине около 45% целлюлозы. Для получения целлюлозы сухую еловую древесину распаривают со щелочами, растворами сульфита натрия или другими реагентами. Волокнистую целлюлозную массу отделяют от варочной жидкости (в которой остаются примеси), промывают, отбеливают и после вторичной промывки формируют в виде листов картона. Для получения прядильной массы целлюлозу подвергают *мерсеризации* – обработке 18%-ым раствором едкого натра. При этом из целлюлозы удаляются растворимые вещества, и она приобретает способность

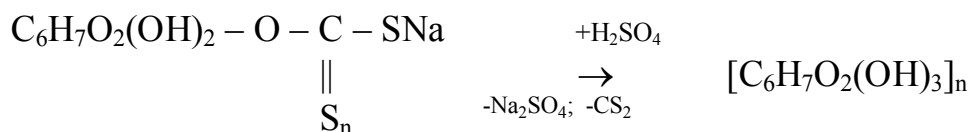
вступать в последующие реакции. Целлюлоза набухает и образует с едким натром так называемую щелочную целлюлозу (*алкалицеллюлозы*):



Далее щелочную целлюлозу для перевода ее в растворимое состояние обрабатывают сероуглеродом. При этом образуется *ксантогенат целлюлозы* (натриевая соль кислого эфира дитиоугольной кислоты и целлюлозы):



Ксантогенат целлюлозы - сыпучее вещество, хорошо растворяется в щелочи, при этом образуется вязкий раствор. Этот раствор подвергают созреванию, в результате которого происходит постепенный гидролиз ксантогената целлюлозы с отщеплением некоторой части групп, содержащих серу. При гидролизе понижается степень этерификации целлюлоз, затем нейтрализуют с серной кислотой, при этом получается гидратцеллюлоза. По химическому составу гидратцеллюлоза не отличается от природной целлюлозы. Если его пластифицировать с глицерином, то получается тонкий прозрачный лист-целлофан.



Регенерированную целлюлозу (гидратцеллюлозу) в виде вязкой нити по выходе из осадительной ванны вытягивают. При этом линейные макромолекулы целлюлозы располагаются вдоль оси нити, в результате чего прочность волокна значительно увеличивается. Таким образом, сущность процесса получения вязкого волокна заключается в том, что нерастворимую целлюлозу переводят для формования в растворимое состояние, а затем снова переводят в нерастворимое состояние (регенерируют).

Ацетатное волокно

Исходным сырьем для получения ацетатного волокна служит ацетат целлюлозы, который получается ацелированием целлюлозы уксусным ангидридом в присутствии уксусной кислоты в качестве растворителя и серной кислоты в качестве катализатора.

На первой стадии ацелирования целлюлозы образуется триацетат целлюлозы $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OCOCH}_3)_3]_n$, который далее частичным омылением превращается в так называемый “вторичный ацетат”, содержащий около 50% связанной уксусной кислоты. Полученный ацетат целлюлозы растворим в органических растворителях.

Ацетатное волокно состоит из эфира целлюлозы, а не из химически неизменной целлюлозы, как вязкое волокно, и отличается от последнего большей эластичностью.

Натуральный каучук (НК) содержится в млечном соке (латексе) каучуконосных растений и некоторых растениях кёк, тоо сагыз (жвачка). Латекс содержит около 35% природного каучука и до 60% воды. По химическому строению натуральный каучук является ненасыщенным алициклическим углеводородом $[C_5H_8]_n$ с молекулярной массой от 150-500тыс., представляющий собой цис- форма , 2-метилбутадиена-1,3.

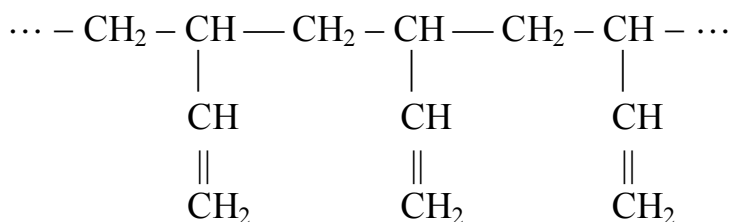
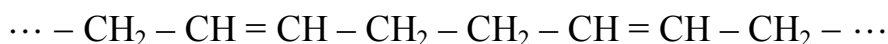
Натуральный каучук обладает высокой эластичностью. Растворяется в алифатических и ароматических углеводородах, образуя вязкие растворы.

Разновидностью каучука является гуттаперча, имеющая транс-1,4 строение.

Гуттаперча – окрашенное твердое вещество (менее эластичное) с молекулярным весом – 23000, растворяется в бензине лишь при нагревании, а при охлаждении выпадает из раствора.

Синтетические каучуки (СК). В зависимости от применения синтетические каучуки обычно подразделяется на каучуки общего назначения (используемые в производстве шинной и резиновой продукции) и каучуки специального (бензо и масло стойкие, морозостойкие) назначения.

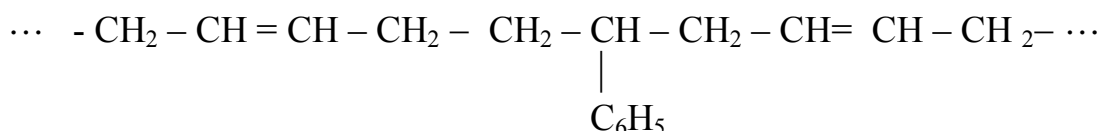
Бутадиеновые каучуки (СКБ) – наиболее распространенный тип синтетических каучуков. Их получают полимеризацией бутадиена- 1,3 (дивинила) с применением пероксидных катализаторов.



Стереорегулярные полимеры бутадиена: изотактические и синдиотактические цис-формы отличаются от СКБ значительной лучшей морозостойкостью, эластичностью, высокой стойкостью к тепловому старению, высокой износостойкостью, применяются в производстве шин.

Изопреновый каучук (СКИ) имеет строение подобное природному каучуку (цис-1,4), но превосходит по многим показателям. Применяется в производстве шин.

Бутадиен – стирольный каучук (СКС). Он содержит 30 процента связанного стирола, отличается высокой прочностью



Применяется для изготовления протекторов автомобильных шин, в обувной промышленности.

Бутадиен нитрильные каучуки (СКН) получают совместной полимеризацией бутадиена-1,3 и акрилонитрила. Их отличает высокая масло и бензостойкость.



Хлоропеновые каучуки (наирит) полихлоропрен:

$[-\text{CH}_2 - \text{C}(\text{Cl}) = \text{CH} - \text{CH}_2 -]_n$, этот каучук обладает высокой светостойкостью и маслостойкостью. Резины изготовленные из наирита выдерживают длительное нагревание до 140-150⁰С.

Полиуретановые каучуки – отличаются высокой прочностью эластичностью и стойкостью окислению.

Особый интерес представляет фторкаучуки, обладающие высокой масло и термостойкостью, а также стойкостью к химическим реагентам.

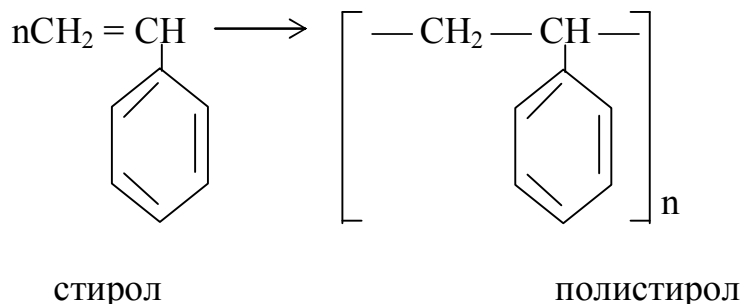
Широкое распространение в строительстве получил резиновый линолеум – релин, изготавливаемый на основе резины. Релин – резиновый паркет. Каучуки часто вводят в асфальт для повышения его износостойчивости и безопасности движения на дорогах.

Глава 9. Лабораторные работы

Работа №1.

Получение полимеров методом радикальной полимеризации

Полимеризация стирола



Цель работы: *Провести синтез полистирола в различных условиях и установить содержания инициатора, температуры, времени на скорость реакции полимеризации.*

Реактивы

Стирол, 9 – 10 г
Перекись бензоила или ДАК – по заданию
Бензол, толуол или дихлорэтан, 80 – 100 мл
Этиловый спирт (гидролизный) или петролейный эфир, 400 – 600 мл

Приборы

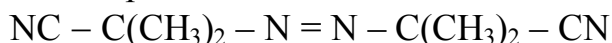
Ампулы
Микробюретка емкостью 5 мл
Колбы конические емкостью 50 мл
Капельная воронка
Стаканы емкостью 250 мл
Воронка
Чашки Петри

Полимеризацией называют реакцию соединения молекул мономера протекающую, за счет разрыва кратных связей и не сопровождающую выделением побочных низкомолекулярных продуктов, т.е. не приводящую к изменению элементарного состава мономера.

Активным центром такой полимеризации является свободный радикал. Радикальная полимеризация протекает через три основные стадии.

- а) инициирование, образование активного центра;
- б) рост цепи;
- в) обрыв цепи.

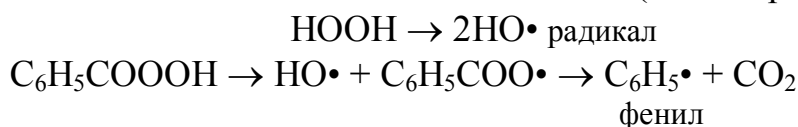
Инициаторы: динитрилазобис изомасляной кислоты (ДАК)



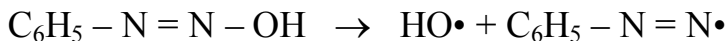
Пергидроль: H_2O_2

Перекись бензоила: $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOOCOC}_6\text{H}_5$

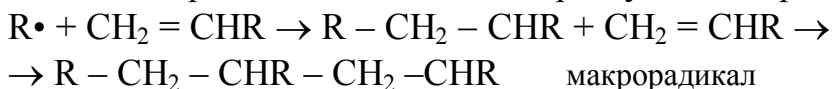
1. *Инициирование.* На этой стадии происходит инициирование молекул мономера с образованием первичного свободного радикала, легко взаимодействующего различными ненасыщенными соединениями (мономерами):



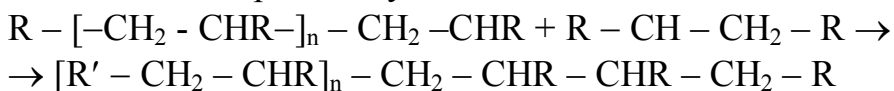
100°C



2. *Рост цепи.* Реакция роста цепи заключается в многократном присоединении молекул мономера, к усложняющемуся каждый раз радикалу с сохранением свободного электрона в концевом звене растущий макромолекулы.



3. *Обрыв цепи.* Конец роста цепи связан с исчезновением свободного электрона у последнего звена макромолекулы.



Проведение опыта

В четыре ампулы загружают указанное в задании количество инициатора и по 2 г стирола. Запаянные ампулы после растворения инициатора помещают в термостат с заданной температурой и выдерживают необходимое время. По окончании полимеризации охлажденные ампулы вскрывают, полимер растворяют в ароматическом или хлорированном углеводороде и осаждают в спирт или петролейный эфир, проверяя полноту осаждения.

Полимер промывают осадителем отфильтровывают и сушат в предварительно взвешенных чашках Петри сначала на воздухе, а затем в термостате при 60–70°C или в вакуум шкафу при 30–40°C до постоянной массы.

Задание

1. Провести полимеризацию стирола в условиях одного из следующих вариантов:

- 1) температура 60, 70, 80 и 100°C, количество инициатора ПБ или ДАК 0,5 вес. % (от мономера); продолжительность 4 ч;
- 2) температура 80°C; количество инициатора ПБ или ДАК 0,1; 0,3; 0,5 и 0,7 вес. % (от мономера); продолжительность 3 или 4 ч;
- 3) температура 80°C; количество инициатора ПБ и ДАК 0,3 в 0,5 вес. % (от мономера); продолжительность 3 или 4 ч;
- 4) температура 80°C; количество инициатора ПБ или ДАК 0,5 вес. % (от мономера); продолжительность 1, 2, 3 и 4 ч.

2. В каждой ампуле определить:

- 1) выход полимера (в г и %);
- 2) скорость полимеризации [в %/ч или %/мин и в моль/(л·сек)];
определяет молекулярный вес полимера вискозиметрическим методом.

3. Полученные результаты свести в таблицу и построить графики зависимости скорости полимеризации и молекулярного веса от исследуемого фактора.

4. Сделать выводы о влиянии исследуемого фактора на процесс полимеризации мономера.

Пример расчета. Проведена полимеризация стирола (мол. вес 104,14; $\rho_4^{20} = 0,903$) в массе при 70°C в течение 4 ч с инициатором ДАК (мол. вес 164).

В ампулу загружено стирола 4 г или $\frac{903}{104,14} = 8,68 \text{ моль/л}$ и ДАК 0,02 г или $\frac{0,02}{4} \cdot 100 = 0,5 \text{ вес\%}$ (от стирола или $\frac{903 \cdot 0,005}{164} = 0,02753 \text{ моль/л}$).

Выход полимера составил 1,6 г или $\frac{1,6}{4} \cdot 100 = 40\%$.

Скорость полимеризации равна:

$$\frac{40}{4} = 10 \text{ \% / ч} \text{ или } \frac{40}{4 \cdot 60} = 0,167 \text{ \% / мин}$$

Форма записи результатов

Табл. 1

Номер опыта	Загрузка					Температура, °С	Время, ч	Выход полимера		Скорость полимеризации		Характеристика полимера	
	Мономер			Инициатор				г	%	% / ч или % / мин	моль / л · сек	[η]	Мол. вес
	г	моль	моль / г	Г	%								

Контрольные вопросы:

1. Что называется полимеризацией?
2. Как подразделяются процессы полимеризации в соответствии с природой активного центра?
3. В чем заключается сущность радикальной полимеризации?
4. Из каких стадий состоит радикальная полимеризация?
5. Какую роль играют инициаторы и как влияют на скорость полимеризации количества инициатора?
6. Как влияют на скорость реакции температура и время полимеризации?

Работа № 2 Получение полистирола в эмульсии.

Цель работы. Провести полимеризация стирола в эмульсии и установить влияние содержания инициатора, температуры, времени на скорость реакции полимеризации.

Реактивы

Стирол, 25-30 мл
Персульфат калия, 0.2г
Эмульгатор
Железоаммонийные квасцы или NaCl(10-15% раствор), 150 мл
Дистиллированная вода

Приборы

Стакан емкость 200 мл
Воронка
Пипетка или шприц емкость 10 мл
чашка петри или часовое стекло

Проведение опыта

В реакционной колбе готовят раствор эмульгатора в воде при 60°C. При перемешивании добавляют по каплям стирол и через 10-15 мин вводят инициатор, растворенной в небольшом количестве воды. Через указанные в задании времени шприцом или пипеткой отбирают пробы реакционной смеси

точно по 10 мл. Эмульсию в пробах разрушают добавляя 10-15 мл раствора NaCl или квасцов.

Порошок, выпавший при разрушении эмульсии, промывают бумажном фильтре. Конец промывки определяют по отсутствию ионов хлора (проба AgNO_3) и по отсутствию осадка на часовом стекле после испарения промывных вод. Полимер сушат на воздухе, затем в термостате при $50-60^\circ\text{C}$. Выход определяют по формуле: $N = Pn100 / Pm$ где, Pn - масса полимера в пробе, Pm - масса мономера в пробе, рассчитанная по исходной концентрации мономера, г.

Контрольные вопросы.

1. Что называется ионной полимеризацией?
2. Как подразделяются процессы ионной полимеризации в соответствии с природой активного центра?
3. Катализаторы ионной полимеризации
4. Методы проведения полимеризации.
5. Какую роль играют инициаторы в радикальной полимеризации и как влияют на скорость полимеризации количества инициатора?
6. Какие эмульгаторы используются?

Работа № 3 Суспензионная полимеризация стирола

Цель работы: *Получение полистирола в суспензии и установить влияние инициатора, температуры и времени на скорость реакции полимеризации.*

<i>Реактивы</i>	<i>Приборы</i>
стирол 20-40 мл	водяная баня
дист. вода 40 мл	колба Бунзена
перекись бензоила	воронка Бюхнера
стабилизатор	чашка Петри

Проведение опыта

В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 40 мл дист. воду. При интенсивном перемешивании растворяют в воде при 20°C поливиниловый спирт. Затем через капельную воронку добавляют мономер с предварительно растворенным в нем инициатором. Температуру поднимают до 80°C и проводят полимеризацию по заданному режиму.

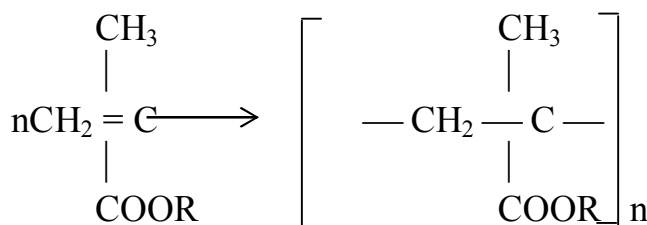
По окончании полимеризации массу выливают в стакан с холодной водой. После осаждения воду сливают, а гранулы переносят в колбу Бюхнера и промывают теплой дистиллированной водой, промытые гранулы переносят чашку Петри и сушат при 50°C в термостате до постоянной массы.

Контрольные вопросы.

1. Что называется радикальной полимеризацией и какие виды инициаторов используется?
2. Как подразделяются процессы полимеризации в соответствии с природой активного центра?
3. В чем заключается сущность радикальной полимеризации?
4. Из каких стадий состоит радикальная полимеризация?
5. Какую роль играют инициаторы и как влияют на скорость полимеризации количества инициатора?
6. Чем отличия суспензионной полимеризации от других методов.

Работа №4

Радикальная Полимеризация эфиров метакриловой кислоты (метакрилатов)



Цель работы. Провести полимеризацию в массе по радикальному механизму и установить влияние инициатора, температуры, на скорость реакции полимеризации.

Реактивы

Метакрилат, 9–10 г
Перекись бензоила или ДАК – по заданию
Бензол, толуол или дихлорэтан, 80–100 мл
Этиловый спирт (гидролизный) или петролейный эфир, 400–600 мл

Приборы

Ампулы
Колбы конические емкостью 50 мл
Капельная воронка
Стаканы емкостью 250 мл
Микробюретка емкостью 5 мл
Воронка
Чашки Петри

Проведение опыта

В четыре ампулы загружают указанное в задании количество инициатора и по 2 г метакрилата. Запаянные ампулы помещают в термостат с заданной температурой и выдерживают необходимое время. По окончании полимеризации охлажденные ампулы вскрывают, полимер растворяют в ароматическом или хлорированном углеводороде и осаждают спиртом или петролейным эфиром, проверяя полноту осаждения.

Полимер промывают осадителем отфильтровывают и сушат в предварительно взвешенных чашках Петри сначала на воздухе, а затем в термостате при 60–70°C или в вакуум шкафу при 30–40°C до постоянной массы.

Задание

1. Провести полимеризацию метилакрилата в условиях одного из следующих вариантов:

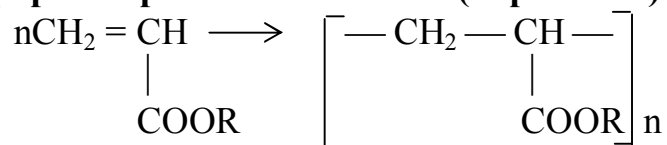
- 1) температура 60, 70, 80 и 90°C; количество инициатора ПБ или ДАК 0,5 вес. % (от мономера) продолжительность 3 ч;
- 2) температура 70°C; количество инициатора ПБ или ДАК 0;1; 0,3; 0,5 и 0,7 вес. % (от мономера); продолжительность 4 ч;
- 3) температура 80°C; количество инициатора ПБ и ДАК 0,3 и 0,5 вес. % (от мономера); продолжительность 3 ч;
- 4) температура 80°C; количество инициатора ПБ или ДАК 0,5 вес. % (от мономера); продолжительность 1, 2, 3 и 4 ч.

Контрольные вопросы

1. Что называется реакцией полимеризации, и какие мономеры используются в реакции?
2. Как подразделяются процессы полимеризации в соответствии с природой активного центра?
3. В чем заключается сущность радикальной полимеризации?
4. Из каких стадий состоит радикальная полимеризация?
5. Какую роль играют инициаторы и как влияют на скорость полимеризации количества инициатора?
6. Как влияют на скорость реакции температура и время полимеризации?

Работа № 5

Полимеризация эфиров акриловой кислоты (акрилатов)



Цель работы: *Получение полимера по методу радикальной полимеризации и установить влияние температуры на содержание инициатора и времени и на скорость полимеризации.*

Реактивы

Перекись бензоила или ДАК – по заданию
Бензол, толуол или дихлорэтан, 80–100 мл
Этиловый спирт (гидролизный) или петролейный эфир, 400–600 мл

Приборы

Акрилат, 9–10 мл
Капельная воронка
Воронка
Стаканы емкостью 250 мл
Чашки Петри

Акрилаты, особенно в присутствии кислорода полимеризуются с большой скоростью (часто со взрывом). Поэтому перед проведением полимеризации

необходимо тщательно удалить из ампул кислород и завернуть их в металлическую сетку.

Проведение опыта

В четыре ампулы загружают указанное в задании количество инициатора и по 2 мл акрилата (в том случае, когда количество инициатора постоянно во всех ампулах, готовят раствор инициатора в мономере и загружают раствор), запаянные ампулы, обернутые в металлическую сетку, помещают в термостат с заданной температурой и выдерживают необходимое время. По окончании полимеризации охлажденные ампулы вскрывают, полимер растворяют в ароматическом или хлорированном углеводороде и осаждают спиртом или петролейным эфиром, проверяя полноту осаждения. Полимер промывают осадителем, отфильтровывают и сушат в предварительно взвешенных чашках петри сначала на воздухе, а затем в термостате при 60–70°C или в вакуум шкафу при 30–40°C до постоянной массы.

Задание

1. Провести полимеризацию акрилата в условиях одного из следующих вариантов:

1) температура 50, 60, 70 и 80°C; количество инициатора ПБ или ДАК 0,05 вес. % (от мономера); продолжительность 3 ч;

2) температура 60°C; количество инициатора 0,03; 0,05; 0,07 и 0,09 вес. % (от мономера) ПБ или 0,02; 0,04; 0,00 и 0,08 вес. % (от мономера) ДАК; продолжительность 2 ч;

3) температура 60°C; количество инициатора ПБ и ДАК 0,04 и 0,06 вес. % (от мономера); продолжительность 2 ч;

4) температура 60°C; количество инициатора ПБ и ДАК 0,05 вес. % (от мономера) продолжительность 1, 2, 3 и 4 ч.

Контрольные вопросы

1. Что называется процесс полимеризации, сополимеризации ?

2. Какие мономеры используются в реакции полимеризации ?

3. Как подразделяются процессы полимеризации в соответствии с природой активного центра?

4. В чем заключается сущность радикальной полимеризации?

Работа 6. Получение полиэфирной смолы поликонденсацией этиленгликоля и лимонной кислоты

Цель работы: *Проведение синтеза полиэфира поликонденсацией и изучить свойства полимера.*

Реактивы

Этиленгликоль 1,3 моль
Лимонная кислота, 1 моль
Спиртобензолная смесь(1:1)
Фенолфталеин, 1%спирт
КОН, 0.1н. спирт.раствор

Приборы

Колбы конические емк. 50 мл.
Мерный цилиндр емкость 25мл
Микробюретка емкостью 5 мл

Проведения опыта

В реакционную колбу прибора загружают гликоль и кислоту, собирая прибор и содержимое колбы постепенно при перемешивании нагревают масляной бане до 150⁰- 155⁰С. Поликонденсацию ведут при этой температуре до получения продукта, образующего при охлаждении пробы хрупкую стеклообразную массу. Для определения кинетики процесса через 30,45, 60,90 мин. после получения однородной смеси из колбы отбирают пробы (0,3-0,5г.) в предварительно взвешенные колбы и определяют кислотное число. Полиэфир охлаждают и анализируют. Определяют температуру плавления.

Задание

1. Рассчитать количество реагентов в соответствии с рецептурой исходя из 3-0,5 моль гликоля.
2. Написать схему реакции поликонденсации.
3. Определить выход полиэфира (в г. и вес.%).
5. Начертить кривые зависимости кислотного число, молекулярного веса от продолжительности реакции.

Контрольные вопросы.

1. Что называется поликонденсацией?
2. Какие мономеры используется в реакции поликонденсации.
3. Основные стадии реакции поликонденсации.
4. Область применения мочевиноформальдегидных продуктов .
5. Технические способы поликонденсации.

Работа №7. Получение мочевино-формальдегидной смолы

Цель работы: *Проведение синтеза мочевино-формальдегидного продукта конденсации для приготовления пасты.*

<i>Реактивы</i>	<i>Приборы</i>
Формалин 36%, 2 моль	Колба двухгорлая 300 мл
мочевина, 1 моль	Термометр
Ледяная уксусная кислота, 20г	химический стакан 1,5 л.
Триэтанолламин или	водяная баня
NH ₄ OH, борная кислота	холодильник Либиха
хлористый аммоний	кристаллизатор, кюбета

Проведения опыта

В круглодонную двухгорлую колбу емкостью 200 мл, снабженную обратным холодильником и термометром, наливают 75мл (2 моль) 36% раствора формалина и подщелачивают триэтанолламином до рН=7,5-7,8. После этого добавляют измельченную мочевины (30 г.) и нагревают колбу на водяной бане при 45-60⁰С в течение 2-2,5 часа при непрерывном встряхивании колбы.

Затем реакционную колбу охлаждают до комнатной температуры.

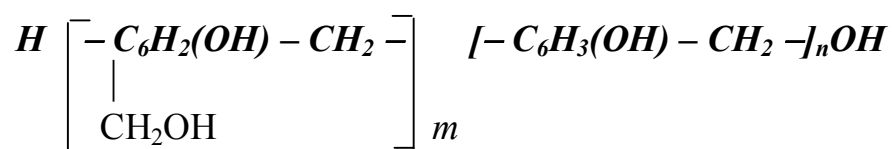
В застывшем виде продукт представляет собой белоснежную пасту, состоящую в основном из диметилмочевины которая осаждается вследствие недостаточной растворимости в холодной воде. К охлажденной смоле добавляют ледяную уксусную кислоту, после перемешивания отверждают в пробирках при 40-45⁰С 2 часа, затем при 100⁰ С. Из отверженного продукта вырезают таблетки толщиной 5мм и определяют свойства.

Задание

1. Рассчитать количество реагентов в соответствии с рецептурой исходя из 25 г мочевины.
2. Написать реакции образования первичных продуктов конденсации и дальнейшие реакции поликонденсации.
3. Определить теплостойкость, ударную вязкость и предел прочности.
4. Объясните процесс сополиконденсации и основные стадии.

Работа № 8

Получение резольных смол конденсацией фенола с формальдегидом



Цель работы: *Получение резольной смолы по реакции поликонденсации и определить выход полимера и анализировать состав.*

Реактивы

Фенол, 30–40 г

Формальдегид (в виде формалина),
по рецептуре

Катализатор, по рецептуре

Приборы

Прибор для синтеза

Прибор для сушки
Фарфоровая чашка

Проведение опыта

В реакционную колбу загружают фенол и формалин и на холоде при перемешивании растворяют фенол, а затем добавляют катализатор. Реакционную смесь постепенно нагревают на водяной бане до 90–95°C и выдерживают при этой температуре необходимое время. По окончании конденсации происходит расслоение смеси. После охлаждения до комнатной температуры верхний водный слой сливают, а смолу сушат при 60–65°C и давлении 300–400 мм рт. ст. (Если по окончании конденсации смесь расслаивается, смолу подвергают сушке после охлаждения до (50°C). Сушку ведут до получения прозрачной смолы и прекращения отгонки воды.

Горячую высушенную смолу выливают в фарфоровую чашку, и после охлаждения получают литое изделие или пресс изделие, оставив часть смолы для анализа. В случае получения литого изделия смолу перед сушкой промывают до нейтральной реакции или добавляют кислоту для нейтрализации основания.

Задание

1. Рассчитать количеств исходных реагентов (в г) в соответствии с заданной рецептурой.
 2. Написать реакции образования первичных продуктов конденсации и последующие реакции, приводящие к образованию резитола и резита.
 3. Определить выход смолы (в г и % от фенола).
 4. Определить содержание свободного фенола в смоле.
 5. Определить содержание воды в смоле.
 6. Получить литое или пресс изделие
- Форму записи результатов дается в работе № 6.

Табл. 2.

Рецептура для получения резольных смол

Номер рецептуры	Фенол, моль	Формальдегид, моль	Катализатор, % от фенола			Продолжительность нагревания с обратным холодильником, мин
			NH ₃	NaOH	Ba(OH) ₂	
1	1	1,16	1,5	—	—	30–45
2	1	1,25	1,5	—	—	30–45
3	1	1,20	—	1,0	—	100
4	1	1,25	—	—	1,5	40–60

Работа № 9

Получение пенопласта на основе мочевино-формальдегидной смолы

Цель работы: *Получение пенопласта на основе водорастворимой мочевино-формальдегидной смолы.*

<i>Реактивы</i>	<i>Приборы</i>
Мочевина, 1 моль	NaOH, 10% раствор
Глицерин, 20–50% от мочевины	Мочевина (50% раствор), 10 мл
Формальдегид (30% раствор) 2 моль	Универсальный индикатор
Муравьиная кислота, 10% раствор	

Проведение опыта

В реакционную колбу загружают формалин и при перемешивании по каплям добавляют сначала раствор NaOH, доводя pH до 7,5–8,0 по универсальному индикатору, а затем измельченную мочевины и глицерин. Содержимое колбы нагревают на воздушной бане до кипения в течение 15 мин (97–98°C), при этом образуется желтоватый сироп. Добавляют по каплям раствор муравьиной кислоты до pH = 4,5–5,0 и выдерживают смесь при температуре кипения до тех пор, пока не обнаружится помутнение пробы смолы, охлажденной до 20°C при разбавлении пятикратным количеством воды. Затем в колбу добавляют рассчитанное количество раствора мочевины и смесь нагревают еще несколько минут, пока не обнаружится помутнения охлажденной до 20°C пробы при добавлении полуторакратного количества воды (увеличение продолжительности конденсации ухудшает вспенивание, при недостаточной длительности конденсации получается трудно затвердевающая пена, которая легко коагулирует). По окончании конденсации реакционную смесь немедленно нейтрализуют раствором едкого натра до $pH = 7$.

Задание

1. Рассчитать количество реагентов в соответствии с рецептурой, исходя из 25 г мочевины.
2. Написать реакции образования первичных продуктов конденсации, реакции их дальнейшего превращения в зависимости от pH среды и реакции отверждения.
3. Получить пенопласт.

Табл. 3.

Форма записи результатов

Загрузка, г				
Мочевина	Формальдегид	Формалин (концентрация, %)	Глицерин	Раствор моче вины, мл
?				

Контрольные вопросы.

1. Что называется поликонденсацией?
2. Какие органические вещества могут использоваться в качестве мономеров
3. Основные стадии реакции поли конденсации.
4. Где применяются мочевиноформальдегидные пенопласты?
5. Технологическая схема получения мочевиноформальдегидных пенопластов.

Работа 10. Кинетика набухания каучуков

Цель работы. *Исследовать кинетику набухания различных каучуков.*

Приборы и принадлежности: Прибор для набухания: стаканы объемом 100 и 250 мл, весы аналитические, фильтровальная бумага, пинцет, бюксы для взвешивания.

Проведения опыта

Для определения степени набухания по изменению массы вырезают образцы каучуков определенного размера (по указанию преподавателя) и отбирают не менее трех образцов, не имеющих видимых дефектов. Образцы взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,001 г и помещают в прибор для набухания. Каждый образец подвешивают на проволоке на расстоянии не менее 10 мм от дна стенок сосуда и не менее 5 мм один от другого. Затем в прибор заливают жидкость для набухания из расчета 20 мл на один образец. Время погружения образцов в жидкость фиксируют, считая его началом испытаний. Набухание проводят при комнатной температуре, и через определенные промежутки времени (в начале испытаний через 15 мин, в конце через 30 мин.) образцы взвешивают.

Перед взвешиванием образцы извлекают из сосуда и при необходимости промывают в стакан со специально подобранной жидкостью (табл.4) в течение 30с.

Для промывки берут не менее 30 мл жидкости на каждый образец.

Табл. 4.

Вид каучука	Жидкость для набухания	Жидкость для промывки
1. Изопреновый каучук	Этилацетат, толуол	Без промывки
2. Бутадиеновый каучук	Бензин, спирт	- << -
3. Бутадиен стирольный	Бензин, этилацетат	- << -
4. Натуральный каучук	CCl ₄ , бутилацетат	бензин

После промывки образцы подготавливают к взвешиванию различными способами, в зависимости от характера жидкости для набухания. Образцы, набухшие в легко испаряющейся жидкости, кладут на фильтровальную бумагу,

выдерживают в течение 3-4 с на одной, затем на другой стороне, помещают в предварительно взвешенный бюкс и взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,001. Образцы, набухшие в малолетучей жидкости вытирают фильтровальной бумагой и взвешивают. После достижения образцом постоянной массы m_{\max} (ограниченное набухание α_{\max}) при четырех последовательных взвешиваниях испытаний прекращают процесс набухания в каждый момент времени:

$$\alpha_t = \frac{m_t - m_0}{m_0} * 100$$

где m_t – масса набухшего образца в момент времени t . Затем определяют α_{\max}

$$\alpha_{\max} = \frac{m_{\max} - m_0}{m_0} * 100$$

Результаты измерений и вычислений заносят в таблицу 5.

Табл. 5.

t, сек	m_0 ,г	m_t ,г	α_t	α_{\max}	K_t , 1/с	dm/dt,г/с

Оформление отчета

1. Построить график зависимости $\alpha = f(t)$
2. Оценить способность полимера к набуханию по максимальной степени набухания.
3. Описать кинетику набухания, вычислив α_m / α_t и K в момент времени t .

Работа 11

Определение молекулярной массы полимеров по вязкости растворов

Цель работы: *Изучить методику определения молекулярной массы полимеров по вязкости раствора. Определить молекулярную массу исследуемого полимера.*

Приборы и принадлежности: Вискозиметр; секундомер; груша резиновая; цилиндры объемом 100 мл и 10 мл; пипетки объемом 5 и 10 мл, колбы 100 мл с обратным холодильником; полимеры и растворители

Проведение измерений

В вискозиметр через трубку 2 (рис. 7, в) наливают около 5 мл растворителя, устанавливают вискозиметр в термостате и выдерживают при температуре измерения 10-15 мин. К трубке 3 присоединяют стеклянный фильтр №1 с

резиновой грушей. Закрывают кран трубке 4 или надевают на нее колпачок и с помощью груши трижды промывают капилляр и измерительный шарик, всасывая жидкость на 1 см выше верхней метки. После этого снова, заполняют капилляр и измерительный шарик открывают кран (или снимают колпачок) на трубке 4 и отмечают по секундомеру время истечения растворителя от верхней до нижней метки измерительного шарика. Время истечения определяют не менее пяти раз и берут среднее значение. Если результаты измерения отличаются в более чем на 0,2 сек, их отбрасывают соответственно увеличивают измерения.

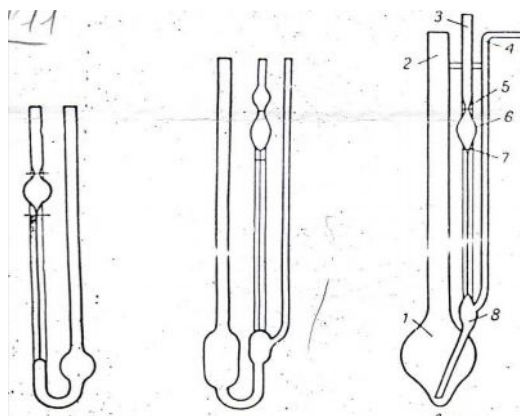


Рис.7.

Определив время истечения растворителя t_0 , нач., сливают растворитель через трубку 2, выдавливая его из капилляра при помощи груши, а затем удаляют остатки растворителя водоструйным насосом, присоединенным к трубке 2.

В сухой вискозиметр через трубку 2 вносят градуированной пипеткой 5 мл раствора полимера и снова устанавливают вискозиметр в термостат. (Кончик пипетки рекомендуется оттянуть на 1,5 – 2 см, но так, чтобы толщина его стенок была около 1 мм). После термостатирования в течение 15 мин промывают капилляр и измерительный шарик указанным выше способом и измеряют не менее 5 раз время истечения раствора t , не забывая при этом открывать кран трубки 4 (или снимать колпачок).

Если $\eta_{\text{отн}}$ исходного раствора окажется значительно больше 1,5, то раствор разбавляют вискозиметре, добавляя растворителя в раствор тщательно перемешивают нагнетанием воздуха грушей через трубку 3 при закрытом кране трубки 4. Каждый раз после разбавления капилляр и измерительный шарик трижды прополаскивают раствором. Если $\eta_{\text{отн}}$ меньше 1,5, то готовят новый, более концентрированный раствор.

Раствор с $\eta_{\text{отн}}$, близкой к 1,5, разбавляют для последующих измерений вязкости таким образом, чтобы интервалы получаемых концентраций были приблизительно одинаковы. Для этого к 5 мл такого раствора последовательно добавляют 0,75; 1,00; 1,25; 2,00 и 4,00 мл растворителя, причем $\eta_{\text{отн}}$ наиболее разбавленного раствора не должна быть меньше 1,1. Время истечения

полученных таким образом растворов с концентрациями C_1, C_2, C_3, C_4 и C_5 обозначают t_1, t_2, t_3, t_4 и t_5 (C_1 – концентрация исходного раствора).

По окончании измерений раствор выливают из вискозиметра и последний 2–3 раза тщательно промывают растворителем с обязательным многократным промыванием капилляра и измерительного шарика, после чего проверяют время истечения растворителя $t_{0, \text{кон}}$. Среднее значение t_0 должно воспроизводиться с точностью до 0,2 – 0,3 сек. В противном случае время истечения растворов следует определить повторно после тщательной очистки вискозиметра.

При измерении вязкости растворов в легколетучих растворителях (ацетон, хлороформ) рекомендуется:

- 1) термостатировать раствор в вискозиметре при закрытых трубках 2 и 4;
- 2) прополаскивать и заполнять капилляр и измерительный шарик, нагнетая в вискозиметр воздух через трубку 2;
- 3) перемешивать раствор после разбавления вращательными движениями и осторожным встряхиванием вискозиметра, предварительно освобожденного от крепления.

Форма записи результатов измерений

Объем залитого в

вискозиметр раствор 5 мл
 Температура $25,00 \pm 0,01^\circ\text{C}$
 Полимер – полистрирол,
 Навеска полимера 0,0340 г Секундомер №
 на 10 мл толуола

Время истечения растворов при измерений вязкости (в сек)

Табл.6

$t_{0, \text{нач}}$	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	$t_{0, \text{кон}}$
---------------------	-------	-------	-------	-------	-------	---------------------

Для раствора каждой концентрации проводят 5 измерений и определяют среднее значение.

Работа 12

Получение поливинилового спирта омылением поливинилацетата

Цель работы: *Синтезировать поливиниловый спирт и на его основе получить волокно.*

Реактивы

Поливинилацетат бисерный, 100 г
 Этиловый спирт, 1500 г
 NaOH или KOH (20% раствор в этиловом спирте) – 20 моль на 100 моль поливинилацетата

Приборы

Прибор (см. рис. 46)
 Воронка Бюхнера
 Колба Бунзена
 Колба коническая емкостью 250 мл
 Стакан емкостью 500 мл

Ацетон или этиловый спирт, 250 – Чашка Петри
350 мл

Проведение опыта

В реакционной колбе при 65–70°C растворяют поливинилацетат в этиловом спирте, раствор охлаждают до 30–35°C и в колбу вводят при интенсивном перемешивании половину расчетного количества раствора щелочи (для растворения щелочи применяют часть спирта указанного в рецептуре). Омыление ведут при 30–35°C до выпадения геля, затем через 40–50 мин добавляют оставшуюся щелочь и омыление продолжают при той же температуре до превращения геля в порошок. После этого смесь нагревают до кипения, и омыление продолжают при кипении в течение 30 мин.

Поливиниловый спирт отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают 2–3 раза декантацией небольшими порциями ацетона или этилового спирта, отфильтровывают, растворяют в горячей воде (60–70°C), причем концентрация поливинилового спирта должна быть 4–7%, и осаждают при перемешивании в ацетон или этиловый спирт. Осажденный полимер отфильтровывают, подсушивают на воздухе, а затем сушат до постоянной массы в вакуум шкафу, при 50 – 60°C. Высушенный продукт анализируют и рассчитывают весовой и мольный состав.

Задание

1. Написать реакции, проходящие в процессе омыления поливинилацетата.
2. Рассчитать количество реагентов в соответствии с рецептурой, исходя из 10 г поливинилацетата.
3. Определить выход продукта (в г и % от теоретического).
4. Определить весовой и мольный состав продукта омыления

Табл. 7

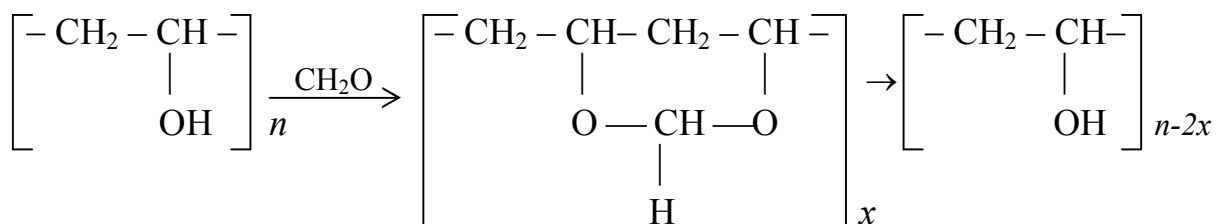
ПВА	Загрузка, г		Выход ПВС		Состав полученного продукта			
	Растворитель	Катализатор	г	%	вес, %		мол. %	
					ВА	ВС	ВА	ВС

Контрольные вопросы

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

Работа № 13

Получение поливинилформалия в водной среде



Цель работы: Провести ацеталирование в водной среде.

Реактивы

Поливиниловый спирт 10 г.
Формальдегид, 9,2 или 13,8 г
Дистиллированная вода, 120–140 г
HCl ($\rho = 1,19$), 3,5% (от суммарной загрузки)
AgNO₃, 1% раствор

Приборы

Стакан емкостью 50 мл
Воронка Бюхнера
Колба Бунзена
Чашка Петри

Проведение опыта

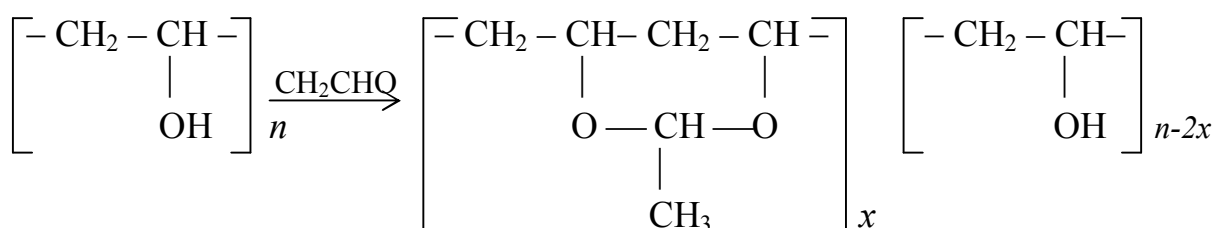
В реакционную колбу загружают воду, нагревают ее до 70–80°C и при перемешивании порциями (по мере растворения) добавляют поливиниловый спирт. В полученный раствор при 60°C загружают формалин, а затем HCl. Ацеталирование проводят при интенсивном перемешивании по следующему режиму:

Температура, °C60	от 60 до 75	от 75 до 90	90
Время, ч 2	2	1,5	1

Ацеталь отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают в колбе теплой водой (35–40°C) при перемешивании до отсутствия, иона хлора (проба с AgNO₃) и альдегида. Подсушенный на воздухе продукт сушат до постоянной массы при 50–55°C в вакуум-шкафу, анализируют и рассчитывают состав ацетала.

Примечание. Для получения мелкодисперсного поливинилформалия добавляют 0,2% (от суммарной загрузки) Na-соли карбоксиметилцеллюлозы, которую растворяют в воде перед растворением поливинилового спирта.

Работа №14 Получение поливинил этилаля



Реактивы

Поливиниловый спирт, 10 г
Этиловый спирт, 67 г
Ацетальдегид, 7 г
H₂SO₄ (ρ=1,84), 0,15 г
BaCl₂, 10% раствор

Приборы

Прибор
Стакан емкостью 1000 мл
Воронка Бюхнера
Колба Бунзена
Чашка Петри

Проведение опыта

В реакционную колбу загружают этиловый спирт и серную кислоту, охлаждают смесь в бане со льдом до 3–5°C и при перемешивании вводят частями поливиниловый спирт. Через несколько минут перемешивания из охлаждаемой капельной воронки постепенно добавляют ацетальдегид (температура при этом не должна быть выше 5°C). Суспензию перемешивают при 5°C в течение 30 мин, после чего убирают баню со льдом. Когда температура реакционной смеси достигнет комнатной, нагревают колбу на водяной бане до 70–75°C и проводят ацеталирование при этой температуре до получения прозрачной массы. Охлажденный раствор ацетала осаждают при перемешивании в воде и промывают теплой водой (50–55°C) до отсутствия, ионов SO₄²⁻ (проба с BaCl₂). Полимер подсушивают на воздухе, а затем сушат в вакуум шкафу при 40–45°C до постоянной массы, анализируют и рассчитывают состав ацетала. Задание и форму записи результатов см. в Работе №12.

Работа 15. Химические волокна

Получение ацетата целлюлозы гетерогенным методом

Реактивы

Целлюлоза 4г.
Уксусная кислота ледяная, 8 мл
Уксусный ангидрид, 30 мл
H₂SO₄ (ρ = 1,84) 0,2 мл
Метилоранжевый 0,5% раствор
Бензол, 70 мл
Хлороформ, 8–10 мл
Этиловый спирт 50 мл.

Приборы

Воронка Бюхнера
Колба Бунзена
Кристаллизатор или
батареинный стакан емкостью 1000 мл
Чашка Петри

Проведение опыта

Целлюлозу обрабатывают в банке в течение 1ч при комнатной температуре активирующей смесью (8 мл уксусной кислоты и 8 мл уксусного ангидрида), периодически перемешивая. Затем содержимое банки охлаждают смесью воды со льдом или снегом до 3–4°C и вводят в банку ацетилирующую смесь, состоящую из 16 мл уксусного ангидрида, 70 мл бензола и 0,2 мл серной кислоты (шарик термометра должен находиться на расстоянии 1 см от дна банки).

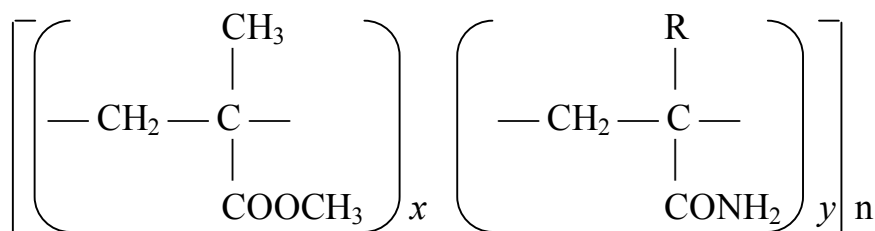
Ацелирование проводят при периодическом перемешивании смеси и постепенном подъеме температуры с выдержкой при каждом температурном интервале в течение 30 мин; 3–4, 4–10, 10–20 и 20–30°C. Затем ацелирование ведут при 40–45°C до тех пор, пока волокна не приобретут способности растворяться в хлороформе.

Полученный ацетат целлюлозы отфильтровывают на воронке Бюхнера, и промывают при перемешивании в стакане с горячей водой (70–80°C) до полного удаления бензола, а затем теплой водой (40–50°C) до нейтральной реакции по метиловому оранжевому. Продукт снова отфильтровывают, промывают этиловым спиртом и сушат при 105–110°C в термостате до постоянной массы.

Контрольные вопросы

1. Напишите схему получения триацетата целлюлозы и диацетата?
2. Определите состав полученного продукта и степень замещения ОН- групп.
3. Изучить растворимость ацетата целлюлозы в органических растворителях.
4. Промышленные значения эфиров целлюлозы.
5. Результаты работы оформить в таблицу.

Работа 16. Получение сополимера метакриловой кислоты с акриламидом и метакриламидом



где R = H или CH₃

Цель работы: *Проведение реакции сополимеризации изучить свойства сополимера.*

<i>Реактивы</i>	
Метакриловая кислота 10 г	По заданию
Амид	
Дистиллированная вода	
Персульфат калия	
Ацетон, 250 мл	

<i>Приборы</i>
Трехгорная колба емкостью 250 мл
Обратный холодильник
Мешалка, термометр
Стаканы емкостью 200 мл
Воронка
Чашка Петри или часовое стекло
Вискозиметр Освальда
Плоскодонная колба
Пипетка градуированная емкостью 20 мл

Проведение опыта

В трёхгорлую колбу с мешалкой помещают мономеры в виде 10% водных растворов и добавляют водный раствор персульфата калия. Повышают температуру при перемешивании до заданной и отбирают пробы через 2, 4, 6, 8 и 10 ч после начала реакции. Взятую пипеткой пробу (точно 20 мл) выливают в стакан с ацетоном (60–80 мл), при этом сополимер выпадает в осадок в виде волокон.

Полимер на фильтре промывают новой порцией ацетона и сушат до постоянной массы в вакуум шкафу при 20–30°C.

Задание

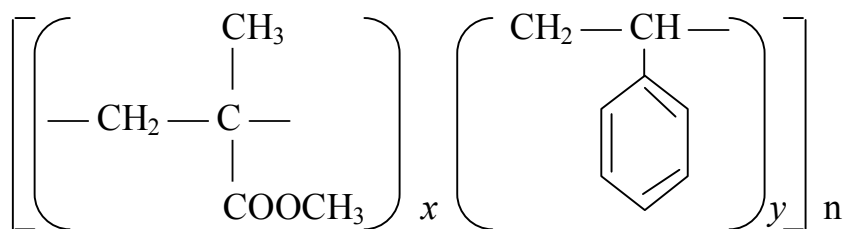
1. Провести сополимеризацию метакриловой кислоты (МАК) с акриламидом (АА) или метакриламидом (МАО) в водном растворе при суммарной концентрации мономеров в воде 10 вес. % в присутствии 10 вес. % (от мономеров) персульфата калия в течение 2, 4, 6, 8 и 10 ч;
 - 1) мольное отношение мономеров в исходной смеси МАК : АА = 10 : 90; 25 : 75 или 60 : 40; температура 65°C;
 - 2) мольное отношение мономеров в исходной смеси МАК : МАО = 5 : 95; 20 : 80 или 60 : 40; температура 60°C.
2. Определить: а) выход сополимеров (в г и %); б) весовой и мольный составы сополимеров; в) вязкость 1 % растворов сополимеров в воде.
3. Установить влияние продолжительности реакции на выход, состав и относительную вязкость сополимеров.
4. Результаты опытов свести в таблицу и построить графики зависимости выхода и состава сополимеров от продолжительности сополимеризации.

Контрольные вопросы

1. Что называется процесс сополимеризации.
2. Сополимеризацией, какие виды полимеров получают?
3. Напишите уравнения реакции получения сополимера метакрилата с винилхлоридом.
4. Как получают бутил каучук напишите реакции ?
5. Какие способы проведения полимеризации знаете?

Работа №17.

Получение сополимера стирола и метилметакрилата



Цель работы: *Получить сополимер и изучить свойства и качества сополимера*

Реактивы

Стирол, 5 г
Метилметакрилат
Перекись бензоила
Толуол
Метилвый или этиловый спирт,
150 мл

По заданию

Приборы

Ампулы

Микробюретка емкостью 10 мл
Колбы с шлифованными
Пробками емкостью 50–100 мл
Воронки
Стаканы емкостью 200 мл
Чашки Петри или часовые стекла
Визкозиметр Освальда

Проведение опыта

В колбе с шлифованной пробкой готовят смесь стирола, метилметакрилата, толуола и перекиси бензоила (около 20 мл) и дозируют с помощью микробюретки по 5 мл смеси в каждую ампулу (не более половины объема) Ампулы после охлаждения вакуумируют, и помещают в термостат с температурой 70°C, на определенное время.

По окончании сополимеризации ампулы вынимают, охлаждают и осторожно вскрывают. Содержимое ампул выливают в стакан с осадителем. Если вязкость реакционной массы велика, то содержимое перед осаждением разбавляют толуолом. Осажденный сополимер промывают на предварительно взвешенном бумажном фильтре осадителем, переносят с фильтром на чашку Петри и сушат в термостате при 50–60°C до постоянной массы.

Анализ сополимера стирола и метилметакрилата можно осуществить методом фракционирования по составу. При этом проводят дробное осаждение продукта сополимеризации в сочетании с определением элементарного состава полученных фракций. Состав сополимера рассчитывают по содержанию углерода.

Задание

1. Провести сополимеризацию стирола (СТ) и метилметакрилата (ММА) в растворе толуола (100 вес. % от мономеров) при 70°C и мольном отношении мономеров в исходной смеси СТ : ММА = 30 : 70; 50 : 50 или 70 : 30 в присутствии 0,4 вес. % ПБ (от мономеров) в течение 2, 4, 6 и 8 ч.

2. Определить: а) выход сополимеров (в г и %); б) весовой и мольный составы сополимеров; в) фракционный состав сополимеров.
3. Определить относительную вязкость 1% растворов в толуоле сополимеров, полученных при одном составе исходной смеси.
4. Результаты опытов свести в таблицу и построить графики зависимостей выхода и состава сополимеров от состава исходной смеси и продолжительности сополимеризации, относительной вязкости 1% растворов сополимеров в толуоле от продолжительности реакции.

Контрольная работа

1. Напишите реакцию получения сополимера метилакрилата и стирола.
2. Какие природные и синтетические полимеры относятся к сополимерам ?
3. Чем отличия реакции сополимеризации от реакции полимеризации?
4. Из каких мономеров получают бутил каучук.
5. Напишите реакцию сополимеризации бутадиена стирола нитрила и назовите техническое название сополимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шур А.А. Высокомолекулярные соединения М.1981г.
2. Тагер А.А. Физика и химия полимеров. М.1978г.
3. Гул В.Е. Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров М.Л.1979г.
4. Андриянова Г.П. Физико полиолефинов М.Л.1974г.
5. Перепелькина К.Е. Карбоцепные синтетические волокна. М. 1978г.
6. Торопцева А.М. Белгородская В.М. Бондаренко В.М. Лабораторный Практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л-1972 г.
7. Артеменко А.И. Органическая химия М; Высшая школа 1987г.

Содержание	стр.
Глава 1. Введение	3
Основные понятия и определения ВМС	5
Классификация и номенклатура ВМС	5
Глава 2. Методы получения полимеров	9
Радикальная полимеризация	10
Ионная полимеризация	11
Сополимеризация	12
Способы проведения полимеризации	13
Глава 3. Поликонденсация	15
Совместные поликонденсации	16
Способы проведения поликонденсации	17
Синтез сложных полиэфиров и полигликолей	18
Получение блок сополимеров и привитых сополимеров	19
Глава 4. Химические превращения	20
Полимер анологичные превращения	21
Внутри молекулярные превращения	22
Межмолекулярные превращения	23
Деструкция полимеров	26
Старение полимеров и методы их защиты	26
Глава 5. Понятие о конформации и гибкости цепей	27
Агрегатные и фазовые состояния и структура полимеров	29
Механические свойства полимеров	30
Термомеханические свойства полимеров	31
Влияние ориентации на механические свойства полимеров	34
Глава 6. Растворы ВМС	35
Факторы, определяющие растворение и набухание полимеров	36
Свойства концентрированных и разбавленных растворов ВМС	37
Релаксационные процессы	39
Пластификация и пластификаторы	40

Глава 7. Наиболее важные природные и синтетические ВМС	42
Белки; целлюлоза	47
Глава 8. Химические волокна	49
Глава 9 . Лабораторные работы	55
Работа №1 Радикальная полимеризация стирола в массе	56
Работа №2 Полимеризация стирола в эмульсии	58
Работа №3 Полимеризация стирола в суспензии	59
Работа №4 Полимеризация эфиров метакриловой кислоты	60
Работа №5 Полимеризация эфиров акриловой кислоты	61
Работа № 6 Получение полиэфирной смолы поликонденсацией этиленгликоля и лимонной кислотой	63
Работа № 7 Получение мочевино- формальдегидной смолы для пресс материалов	64
Работа №8 Получение резольных феноло-формальдегидных смол	65
Работа №9 Получение пенопласта на основе мочевино- формальдегидной смолы	66
Работа №10 Кинетика набухания каучуков	67
Работа № 11 Определение молекулярной массы ВМС	68
Работа №12 Получение поливинилового спирта омылением поливинилацетата	70
Работа №13 Получение поливинилформаль в водной среде	71
Работа 14. Получение поливинилэтилаля	72
Работа № 15 Получение ацетата целлюлозы гомогенным методом	73
Работа 16 Получение сополимера стирола и метилметакрилата	74
Работа № 17 Получение сополимера метакриловой кислоты с акриламидом	75
Литература	77
Содержание	78