

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова  
Кафедра органической и биологической химии

**Р. С. Бегунов**  
**А. Н. Валяева**

# **Высокомолекулярные соединения**

## **Часть 1**

*Методические указания*

*Рекомендовано*

*Научно-методическим советом университета для студентов,  
обучающихся по специальности  
Прикладная информатика в химии*

Ярославль 2010

УДК 544.23;524.25

ББК Г 7я73

Б 37

*Рекомендовано*

*Редакционно-издательским советом университета  
в качестве учебного издания. План 2009/10 года*

Рецензент

кафедра органической и биологической химии  
Ярославского государственного университета им. П. Г. Демидова

**Бегунов, Р. С. Высокомолекулярные соединения:**  
Б 37 метод. указания / Р. С. Бегунов, А. Н. Валяева; Яросл.  
гос. ун-т им. П. Г. Демидова. – Ярославль : ЯрГУ, 2010. –  
99 с.

В методических указаниях рассмотрены основные методы синтеза, выделения, идентификации и исследования свойств полимеров. В начале каждого раздела приведено краткое теоретическое введение. Далее описываются подробные экспериментальные методики и даются практические советы.

Предназначены для студентов, обучающихся по специальности 080801.65 Прикладная информатика в химии (дисциплина «Высокомолекулярные соединения»), очной формы обучения.

УДК 544.23;524.25

ББК Г 7я73

© Ярославский государственный  
университет им. П. Г. Демидова,  
2010

# **1. Общие правила работы в химической лаборатории**

**При работе в химической лаборатории необходимо выполнять следующие основные правила:**

1. Приступая к работе, студенты должны ознакомиться с местонахождением средств пожаротушения и научиться пользоваться ими.

2. Получив задание от преподавателя, внимательно изучить его, обращая особое внимание на правила, обеспечивающие безопасное выполнение работы.

3. Собранный прибор или установку студент должен показать преподавателю и лишь после получения от него разрешения приступить к выполнению работы.

4. При отклонении хода опыта от описанного в литературе немедленно обратиться к преподавателю.

5. Не оставлять без надзора работающую установку.

6. Содержать свое рабочее место в порядке, без лишних предметов на столе, не относящихся к опыту.

7. По окончании работы выключить на своем рабочем месте электроприборы, газовые горелки, водопроводные краны и навести порядок.

8. Все склянки с веществами должны иметь этикетки с четкими надписями, на которых указывается, что находится в сосуде, и фамилия студента.

9. Сосуды с горючими жидкостями в количестве более 100 мл или растворителями над металлическим натрием нельзя хранить в лабораторном столе. Их следует ставить в специально отведенный для этой цели металлический ящик или отдавать на хранение старшему лаборанту.

10. Хранение легковоспламеняющихся жидкостей в тонкостенных колбах недопустимо.

11. На необходимые для дальнейшей работы газометры нужно прикрепить листы бумаги с надписями, указывающими, кому принадлежит газометр и какой газ в нем находится.

12. Перед уходом студент обязан сдать свое рабочее место дежурному по лаборатории.

### **В лаборатории студентам запрещается:**

- выливать в раковины остатки кислот и органических жидкостей, хромовую смесь после мытья посуды и остатки охлаждающей смеси;
- допускать во время работы посторонних лиц;
- пить воду из лабораторной посуды и принимать пищу в помещении лаборатории.

## **2. Лабораторные приборы и оборудование**

Приборы, применяемые в лаборатории для реакций полимеризации или поликонденсации, не отличаются большим разнообразием.

Для реакций при атмосферном давлении применяют реакционные колбы, перемешивание в которых достигается с помощью мешалки или встряхиванием. Полимеризацию при повышенных температурах и давлениях чаще всего проводят в ампулах и бутылках, а при работе со значительными количествами вещества – в автоклавах. Специфическим оборудованием являются устройства для термостатирования ампул, бутылок и других реакционных аппаратов, а также приборы для проведения реакций с веществами, чувствительными к влаге и кислороду воздуха.

### **2.1. Ампулы и бутылки**

При работе с относительно небольшими количествами вещества применяют ампулы и бутылки, в которых можно хранить под давлением собственных паров такие мономеры, как бутadiен, изобутилен, пропилен, а также проводить полимеризацию при повышенном давлении.

**Ампулы.** Для изготовления ампул выбирают стеклянные трубки с толщиной стенок 0,8–1 мм, не имеющие каких-либо дефектов (пузырей, царапин и т. д.).

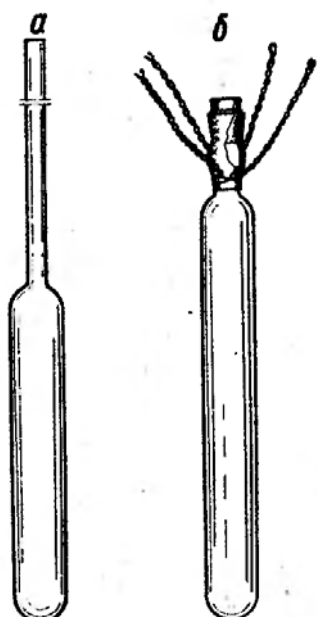


Рис. 1. Ампулы для полимеризации с длинной шейкой для запаивания (а) и с пробкой (б)

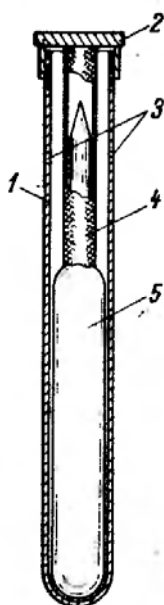


Рис. 2. Крепление ампулы в металлическом патроне:  
1 – патрон;  
2 – крышка;  
3 – отверстия;  
4 – резиновая трубка; 5 – ампула

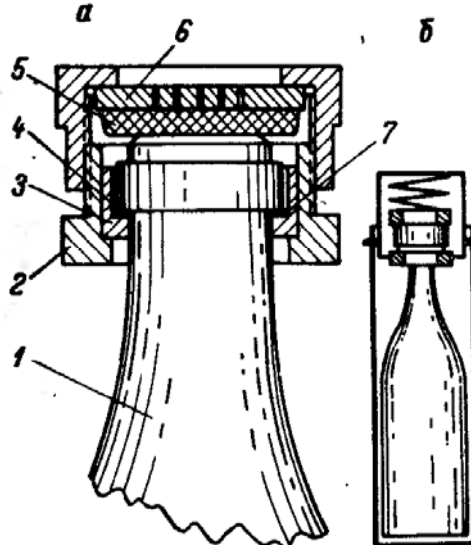


Рис. 3. Герметизирующее устройство для бутылки (а) и бутылка в защитной гильзе (б):  
1 – горло бутылки; 2 – обойма;  
3 – разрезные вкладыши;  
4 – прокладки; 5 – резиновая пластина; 6 – металлическая пластина с отверстиями;  
7 – накидная гайка

Ампулы с длинной шейкой (рис. 1а) могут быть использованы не более 1–2 раз, поэтому в некоторых случаях более удобны ампулы, герметизируемые посредством резиновой пробки, как это показано на рис. 1б. При изготовлении пробки из самозатягивающейся резины можно, не нарушая герметичности, вводить в ампулу при помощи медицинского шприца отдельные ингредиенты или отбирать пробы для анализа.

Нагревать ампулу можно, лишь поместив ее в защитный металлический патрон, предохраняющий от ранения осколками при случайном разрыве ампулы. Ампулу фиксируют в патроне с помощью отрезка резиновой трубки, свободно надетой на шейку ампулы. Отрезок трубки должен быть несколько длиннее шейки и упираться в крышку патрона (рис. 2).

**Бутылки.** Использование бутылок позволяет работать с несколько большими количествами вещества, чем при применении ампул. Более всего пригодны для этих целей бутылки из-под шам-

панского, которые выдерживают давление до 5 МПа. Герметизировать бутылки можно с помощью резиновой пробки либо, что лучше, посредством специального герметизирующего устройства, изображенного на рис. 3а. На горло бутылки 1 надевают обойму 2, в которую вкладывают разрезные вкладыши («сухарики») 3, препятствующие соскальзыванию обоймы с горла бутылки. Для предотвращения скалывания выступа горла между вкладышем и выступом помещают мягкую прокладку 4 (например, из хлопчатобумажного шнура). Затем на горло бутылки кладут пластину 5 из самозатягивающейся резины, которая прижимается металлической пластиной 6 с отверстиями посредством накидной гайки. 7.

При полимеризации бутылку помещают в защитную металлическую гильзу (рис. 3б) и фиксируют в ней с помощью пружины. Крышки крепят в гильзах штифтами, входящими в Г-образные прорези гильз.

## ***2.2. Реакционные колбы с мешалкой***

Полимеризацию и поликонденсацию при атмосферном давлении обычно проводят в реакционных колбах с мешалками. Перемешивание необходимо для гомогенизации реакционной массы (в таких процессах, как эмульсионная полимеризация, получение тиоколов и др.), а также для улучшения теплообмена с окружающей средой (для поддержания определенной температуры реакцию в колбу помещают в водяную баню или сосуд с охлаждающей смесью). Иногда бывает необходимо, чтобы кроме мешалки колба была снабжена термометром, обратным холодильником и капельной воронкой. В этом случае приходится использовать колбу, имеющую 3–4 горла, или обычную двугорлую колбу (рис. 4) со специальной насадкой (крестовиной).

В качестве затвора можно применить отрезок эластичной резиновой трубки, плотно, но без лишнего усилия охватывающий вал мешалки. Можно пользоваться также затвором любой другой конструкции, избегая, однако, применения ртутного затвора.

В ряде случаев из схемы можно исключить отдельные элементы (например, капельную воронку, обратный холодильник, термометр, герметичный затвор); при этом конструкция прибора упрощается.

Для проведения таких реакций, как, например, поликонденсация адипиновой кислоты с этиленгликолем, удобен прибор, изображенный на рис. 5. При закрытом кране 5 холодильник 4 работает как обратный. Для отгонки образовавшейся воды кран приоткрывают. При отсасывании остатков влаги холодильник закрывают пробкой, а отросток крана 5 присоединяют к вакуумной линии.

Реакционный сосуд, в котором необходимо поддерживать низкую температуру, должен иметь форму, удобную для помещения в сосуд Дьюара.

На рис. 6 показан прибор для полимеризации изобутилена. Реакционный сосуд 1, выполненный в виде пробирки с боковым отростком 5, имеет вместимость 100–150 мл. Катализатор полимеризации ( $TiCl_4$  или  $AlCl_3$ ) вводят через боковой отросток 5 с помощью пипетки для взвешивания 7 или специальной ампулки 6. Для предотвращения попадания в прибор наружного воздуха через трубку 4 в него подается сухой инертный газ (например, азот). Температуру в реакционном сосуде измеряют термопарой.

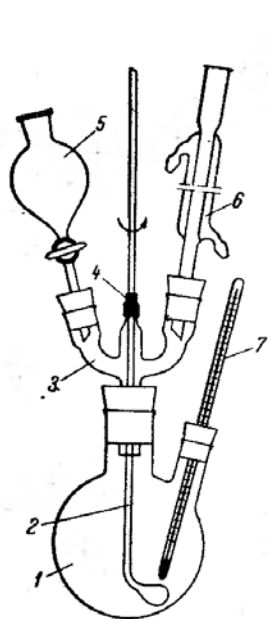


Рис. 4. Реакционная колба с мешалкой: 1 – колба; 2 – мешалка; 3 – крестовина; 4 – эластичная резиновая трубка; 5 – капельная воронка; 6 – холодильник; 7 – термометр

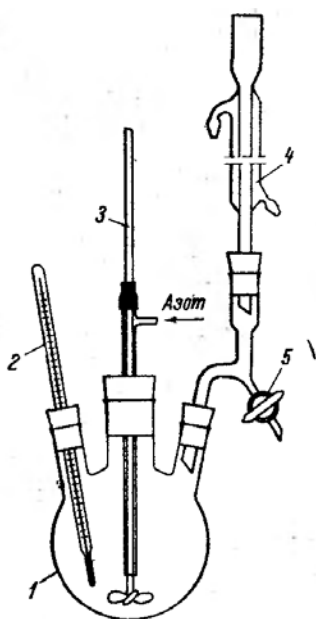


Рис. 5. Прибор для поликонденсации: 1 – колба; 2 – термометр; 3 – мешалка; 4 – холодильник; 5 – кран

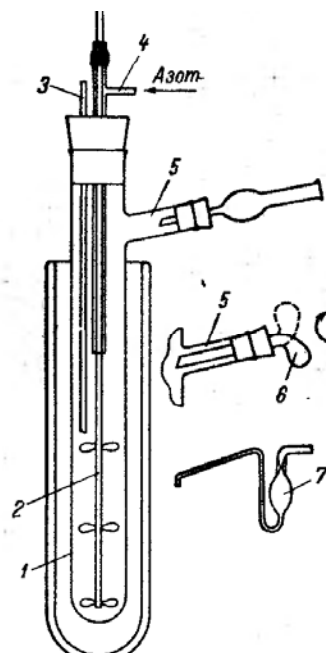


Рис. 6. Прибор для полимеризации при низкой температуре: 1 – пробирка с отростком; 2 – мешалка; 3 – карман термопары; 4 – трубка для подачи азота; 5 – отросток; 6 – ампула для твердого катализатора; 7 – пипетка для взвешивания жидкостей

## 2.3. Автоклавы

Автоклавы в лаборатории применяют для работы под давлением со значительным количеством вещества (несколько десятков или сотен граммов).

В зависимости от назначения лабораторные автоклавы рассчитываются на различные рабочие давления: от 10 (автоклавы низкого давления) до 100 МПа и более (автоклавы высокого давления). Чаще всего применяются автоклавы с рабочим давлением до 15–20 МПа вместимостью 0,25–5 л. Такой автоклав показан на рис. 7.

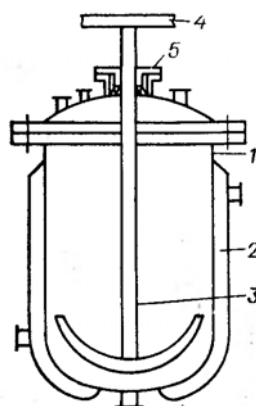


Рис. 7. Лабораторный автоклав низкого давления: 1 – корпус; 2 – рубашка; 3 – мешалка; 4 – шкив; 5 – сальник

Крышка автоклава крепится на болтах и легко снимается при загрузке и выгрузке. Автоклав должен быть обязательно снабжен предохранительным клапаном, манометром и термометром (последний помещается в специальную гильзу, укрепленную в крышке автоклава), а также штуцером с вентилем для подвода и отвода газа. Перемешивание в автоклаве осуществляется либо мешалкой, вал которой выводится через сальниковое уплотнение в крышке, либо за счет вращения автоклава в наклонном положении или покачивания.

После загрузки автоклава убеждаются в правильности установки прокладки и закрывают его крышкой. Болты затягивают в два приема: сначала слегка и, лишь убедившись в отсутствии перекоса крышки, – окончательно. Болты затягивают поочередно на диаметрально противоположных сторонах крышки.



Автоклавы обогревают с помощью специальных электропечей, ведя непрерывное наблюдение за показаниями манометра и термометра.

Вскрытие автоклава после окончания реакции разрешается лишь после полного охлаждения и снижения, давления до нормального.

Категорически запрещается повышать давление в автоклаве выше указанного в паспорте!

Работы с использованием автоклавов следует проводить в специально оборудованном помещении: автоклавы необходимо регулярно подвергать испытаниям, о которых составляют соответствующие акты. На проведение работ, требующих применения автоклавов, выдается специальный наряд-распоряжение.

## **2.4. Термостаты для полимеризации**

Процессы полимеризации, как правило, необходимо проводить при постоянной температуре и перемешивании. Поэтому ампулы и бутылки в защитных патронах термостатируют в специальных термостатах, снабженных перемешивающими устройствами. Термостаты могут быть воздушными или жидкостными.

*Воздушные термостаты* работают хуже, так как из-за недостаточно интенсивного теплообмена температура реакции может заметно отличаться от температуры воздуха в термостате. Поэтому они находят применение при проведении полимеризации в сосудах небольшой емкости, преимущественно при полимеризации в ампулах.

Для полимеризации в присутствии катализаторов, чувствительных к влаге (например, металлоорганических), лучше пользоваться *воздушными термостатами*.

Устройство жидкостного термостата показано на рис. 8.

Через корпус термостата 10 проходит вал 6, к которому посредством хомутов 1 и откидных болтов 5 крепят гильзы 9 с бутылками. Вал приводится во вращение ( $\approx 0,5 \text{ с}^{-1}$ ) от электродвигателя 2 через редуктор 3.

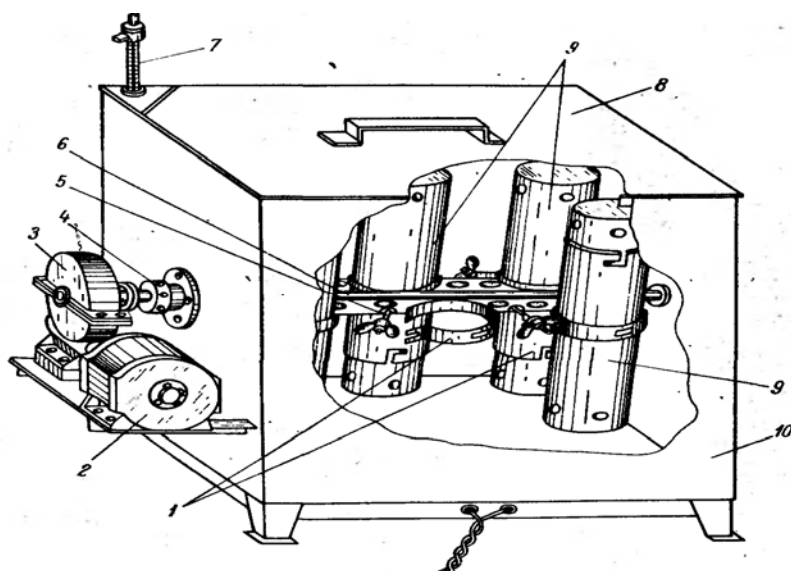


Рис. 8. Жидкостной термостат для полимеризации:  
1 – хомут; 2 – электродвигатель; 3 – редуктор; 4 – сальник;  
5 – откидной болт; 6 – вал; 7 – контактный термометр;  
8 – крышка; 9 – гильза; 10 – корпус

Заданная температура поддерживается с помощью нагревательного элемента или змеевика, через который подается хладагент. Для поддержания постоянной температуры служит контактный термометр 7, соединенный с регулирующим устройством. Уровень жидкости в термостате должен быть таким, чтобы при горизонтальном положении гильз с бутылками верхний ряд их вместе с устройством для крепления (хомуты с откидными болтами) выступал из нее. Это необходимо для удобства установки или замены гильз.

В качестве рабочей жидкости чаще всего применяют воду, возможно применение растворов  $\text{NaCl}$  или  $\text{CaCl}_2$  и масла (например, силиконового).

Все детали термостата, соприкасающиеся с жидкостью, должны быть изготовлены из некорродирующего материала.

## **2.5. Приборы для работы с веществами, чувствительными к кислороду и влаге воздуха**

При синтезе некоторых полимеров в качестве катализаторов или их компонентов применяются вещества, чрезвычайно чувствительные к воздействию влаги и кислорода. Присутствие даже ничтожных количеств влаги и кислорода может заметно

сказаться на активности катализатора и исказить результаты реакций. Мономеры и растворители для таких синтезов тщательно сушат, а затем перегоняют в токе инертного газа. Хранят их также под инертным газом. Все работы как с катализаторами, так и с подготовленными мономерами и растворителями требуют особых приемов и специальных приборов.

### **Хранение растворителей и мономеров в атмосфере инертного газа**

Для хранения подготовленных для работы мономеров и растворителей в атмосфере инертного газа можно применять приборы различных конструкций.

На рис. 9а изображен сосуд с сифонной трубкой. Конструкция трехходовых кранов 3 обеспечивает возможность отдельной продувки инертным газом соединительных линий перед наполнением его растворителем или перед переливанием последнего по назначению (через сифонную трубку 2 под действием давления инертного газа).

Сосуд, изображенный на рис. 9б, снабжен одним трехходовым краном 3 и пришлифованной пробкой 5. Его можно легко присоединить к прибору для перегонки, что исключает необходимость переливания жидкости. Вещество из сосуда отбирают с помощью медицинского шприца через горло б. Во избежание проникновения при этом в сосуд наружного воздуха через кран 3 в него подают инертный газ.

Для удаления окклюдированных кислорода и влаги сосуды перед заполнением жидкостью подвергают «тренировке», создавая в них разрежение масляным вакуум-насосом и нагревание над электроплиткой в течение 20–30 мин примерно до 200°C, после чего сосуд заполняют осушенным и очищенным инертным газом (азотом, аргоном). Такую операцию повторяют 2–3 раза. После заполнения сосуда растворителем или мономером в нем создают давление инертного газа порядка 0,113 МПа, чтобы предотвратить проникновение атмосферного воздуха через шлифы.

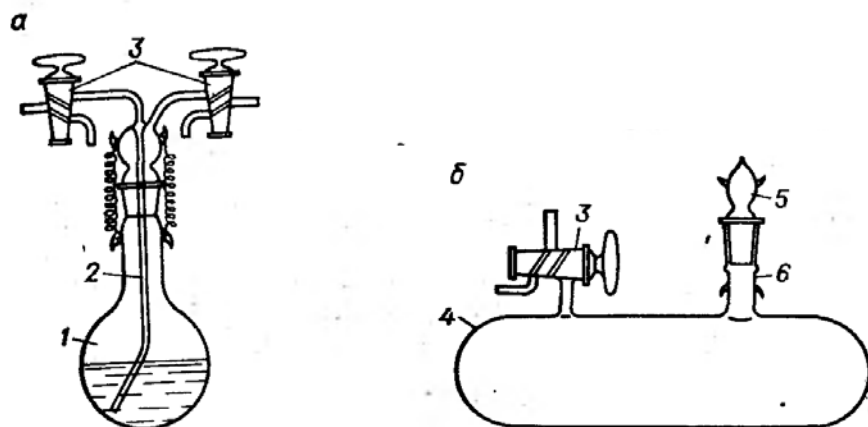


Рис. 9. Сосуды для хранения растворителей и мономеров в атмосфере инертного газа: 1 – колба; 2 – сифонная трубка; 3 – трехходовой кран; 4 – сосуд; 5 – пробка; 6 – горло

**Хранение и дозировка катализаторов на основе металл-органических соединений.** Литий- и алюминийорганические соединения, а также катализаторы, приготовленные на их основе, хранят в атмосфере инертного газа в сосудах Шленка (рис. 10) или в запаянных ампулах (рис. 11), подвергнутых предварительной «тренировке».

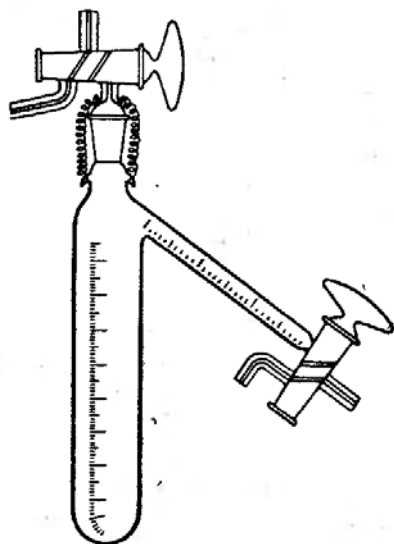


Рис. 10. Сосуд Шленка

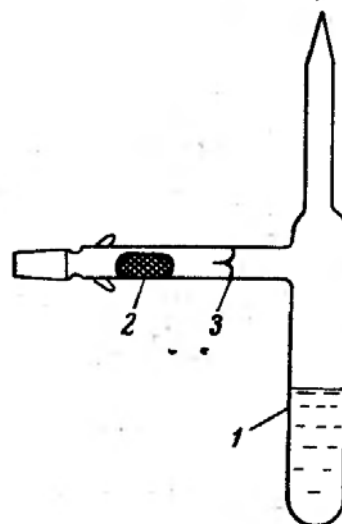


Рис. 11. Ампула для хранения металлорганических соединений:  
1 – ампула; 2 – магнитный боек;  
3 – перегородка с капиллярным выступом

Эти вещества опасны в обращении, поэтому работа с ними требует соблюдения специальных мер предосторожности (защитный щиток на лицо, кожаные перчатки). Растворы этих соединений менее опасны, однако при работе с ними также необходимо принимать все меры предосторожности

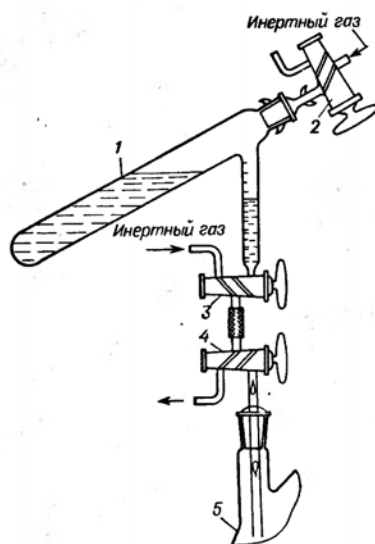


Рис. 12. Переливание жидкости из сосуда Шленка: 1 – сосуд Шленка; 2–4 – трехходовые краны; 5 – реакционная колба

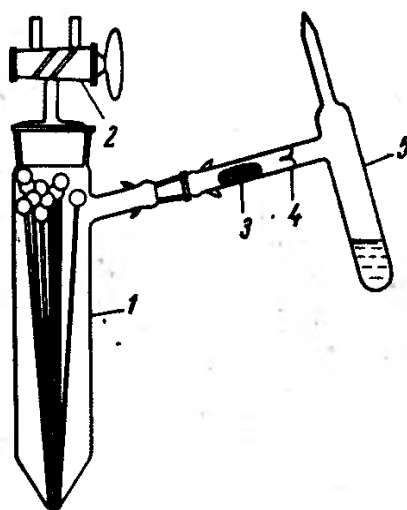


Рис. 13. Заполнение ампул в атмосфере инертного газа: 1 – широкая пробирка с пришлифованной пробкой и боковым отростком; 2 – трехходовой кран; 3 – магнитный боек; 4 – перегородка с капиллярным выступом; 5 – ампула с веществом

Отбирать вещества из сосуда Шленка можно по частям. Сосуд Шленка наклоняют и переливают необходимое для работы количество жидкости в боковой градуированный отросток. Затем кран бокового отростка присоединяют встык посредством отрезка резиновой трубки к трехходовому крану реакционного сосуда и закрепляют сосуд Шленка таким образом, чтобы боковой отросток находился в вертикальном положении (рис. 12). Сначала продувают инертным газом соединенные отростки кранов, затем ставят краны в положение, сообщаящее сосуд Шленка с реактором, поворачивая сначала кран 4, а затем кран 3. Переливание производят под давлением инертного газа, подаваемого в сосуд Шленка через клапан 7.

Перед отсоединением сосуда Шленка от реакционного сосуда каналы соединительных отростков кранов необходимо промыть сухим растворителем.

Вещество, которое хранят в запаянной ампуле (см. рис. 11), следует использовать все сразу, так как вскрытую ампулу второй раз запаять нельзя. При необходимости использовать вещество по частям его нужно «расфасовать» в более мелкую «тару» – небольшие шарообразные ампулы, размер которых должен соответствовать количеству вещества, необходимому для одного опыта (диаметр шарика обычно составляет 4–8 мм, длина капиллярной части 10–15 см). Для заполнения ампулок веществом их помещают в широкую пробирку, имеющую пришлифованную пробку с трехходовым краном и боковой отросток со шлифом (рис. 13). Суммарный объем ампул должен быть достаточным для всего количества вещества, вносимого в пробирку.

С помощью шлифа к боковому отростку пробирки 1 присоединяют боковой отросток ампулы с веществом 5. Затем посредством крана 2 соединяют пробирку попеременно с вакуумной линией и с линией инертного газа, чем достигают удаления из пробирки и ампулок воздуха. В атмосфере инертного газа с помощью магнитного бойка разбивают перегородку в боковом отростке ампулы и, охладив содержимое ампулы в сосуде Дьюара, создают в приборе остаточное давление порядка 1,3–1,6 Па, после чего кран закрывают. Затем содержимое

ампулы переливают в пробирку и осторожно впускают в нее инертный газ. Находившаяся в пробирке жидкость затягивается при этом в круглые ампулы. Ампулы вынимают из пробирки, и капилляры перепаяивают на микрогорелке. Пробирку и ампулу промывают сухим растворителем. Массу вещества, в каждой ампуле определяют по разности масс пустой и запаянной ампулы с веществом (с отпаянным концом капилляра!).

Для извлечения вещества из ампулы ее разбивают в реакционном сосуде с помощью бойка.

### **3. Выделение полимеров**

В результате полимеризации продукт реакции может быть получен в виде раствора, суспензии, гелеобразной массы, содержащей набухший в растворителе полимер, эмульсии, жесткой твердой массы или в виде легко фильтрующегося гранулированного вещества. Первые четыре случая требуют специального рассмотрения.

#### **А. Раствор**

Раствор полимера может быть получен непосредственно при полимеризации. Для выделения полимера раствор смешивают с жидкостью, которая не растворяет полимер, но смешивается с его растворителем. Осаждение следует проводить при энергичном перемешивании, чтобы избежать образования большого куска полимера, который может захватить часть раствора. Промывку полимера для удаления последних следов растворителя, побочных продуктов и мономера проводят в высокоскоростной мешалке. Растворитель можно удалять также выдерживанием полимера в нерастворяющей жидкости с последующим нагреванием в вакууме.

#### **Б. Суспензии и эмульсии**

Коллоидные суспензии часто получают при полимеризации винильных соединений. Суспензии разрушают добавлением веществ, диссоциирующих на ионы, таких, как квасцы, хлористый натрий, соляная кислота и т. п. Полимеры обычно осаждаются в виде творожистого осадка, похожего на сыровую массу; его

отфильтровывают, тщательно промывают водой и высушивают. Нефильтрующиеся суспензии отделяют центрифугированием.

### **В. Гелеобразные массы**

Иногда при поликонденсации на границе раздела фаз конечный продукт выделяется в виде эмульсии раствора полимера (или сильно набухшего геля) в воде. Такие эмульсии рекомендуется разрушать отгонкой растворителя в струе пара или добавлением какого-либо органического вещества, не растворяющего полимер. Гелеобразную массу осажденного полимера лучше всего поддерживать или энергично перемешивать в жидкости, не растворяющей полимер; таким путем можно удалить гелеобразующий растворитель и получить фильтрующийся твердый осадок. Кроме того, растворитель можно удалить упариванием или отгонкой с водяным паром, причем остается полимер в твердом состоянии (раздел Г).

### **Г. Твердая масса**

Полимер, полученный в виде твердой массы, часто можно обрабатывать непосредственно. Однако для удобства обработки и удаления возможных загрязнений полимер можно сначала измельчить, используя тяжелый нож и молоток или маленький топорик. Затем крошку загружают в мельницу Уайлейя и дробят до желательной степени измельчения. Последняя операция может осложниться тем, что в результате выделения тепла в мельнице полимер начнет плавиться. Для предотвращения этого при измельчении полимера добавляют сухой лед.

## **4. Растворение полимеров**

Многие полимеры растворимы в органических средах; обычно производят тщательные определения спектра растворимости вновь полученных полимеров. Однако имеются два признака, характерных для растворов полимеров, которые отличают их от обычных растворов органических соединений. Полимеры вследствие большого размера их молекул растворяются медленно, и растворы, полученные таким образом, являются крайне вязкими.



Высоковязкие растворы характерны для полимеров линейной структуры. Полимеры разветвленного строения могут образовывать растворы с низкой вязкостью. Если полимер при длительном соприкосновении с растворителями не растворяется полностью, но сильно в них набухает, это свидетельствует о наличии сшитой трехмерной структуры.

Значительного повышения скорости растворения можно добиться, используя мешалку с режущим диском (рис. 14); она состоит из стального стержня, оканчивающегося стальным диском, вращающимся с большой скоростью. Иногда полученные растворы не могут быть очищены от загрязнений фильтрованием, если они не разбавлены. Полученные вязкие растворы фильтруют под давлением.

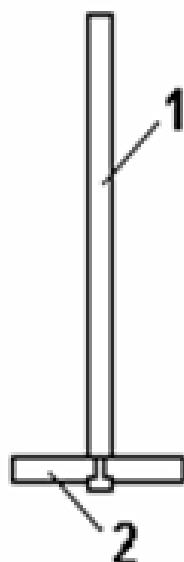


Рис. 14. Мешалка с режущим диском: 1 – стержень из нержавеющей стали; 2 – стальной диск диаметром 20–50 мм, толщиной 3–5 мм

Растворимые полимеры, полученные в любой форме, очищают, переводя их в растворы, которые затем фильтруют или центрифугируют и высаживают путем приливания в нерастворитель при энергичном перемешивании, чтобы получить гранулированный продукт.

## 5. Переработка полимеров

Методы переработки полимеров можно разделить на две категории: методы плавления и методы растворения.

### 5.1. Методы плавления

При такой переработке полимер нагревают до плавления, придают ему желательную форму в специальных формах и затем охлаждают. Эта методика применима, очевидно, только к тем полимерам, которые остаются стабильными при температурах, несколько превышающих температуру их плавления.

#### А. Формование пленок из расплава

Для приготовления небольших пленок из полимеров в лабораторных условиях можно использовать ручной пресс, показанный на рис. 15. Плиты пресса нагреваются электрическим током до температуры, близкой к температуре плавления полимера, которая определяется предварительно. Небольшой кусок полимера помещают в центр листа из алюминиевой (или медной, если температура плавления полимера выше 250 °С) фольги размером 10\*10 см. Затем образец накрывают другим листом фольги и помещают между плитами пресса.

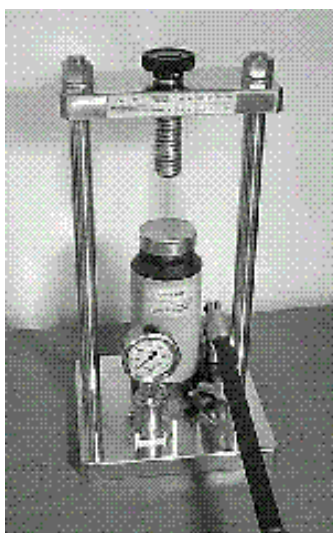


Рис. 15. Лабораторный пресс

При необходимости можно получать пленки заданной толщины, помещая между листами фольги металлический вкладыш нужной формы и толщины.

Плиты прижимаются гидравлическим домкратом и приблизительно в течение 30 сек поддерживается давление 150–280 ат. После давления фольгу вынимают и охлаждают водой или оставляют на холодной металлической пластинке до полного остывания. Затем куски фольги разнимают и извлекают пленку.

Если пленка непрозрачная или полимер сплавился не полностью, то это значит, что температура была недостаточно высока. Если пленка слишком тонкая и проявляет чрезмерную текучесть или хрупкость, это значит, что пресс перегрет.

Иногда пленку трудно отделить от фольги. В этом случае фольгу можно удалить растворением, если полимер не изменяется под действием щелочи или кислоты.

Отделению пленки помогает также предварительное смазывание фольги смазкой или охлаждение всей пачки (фольга с пленкой) в холодной воде.

Путем исследования пленки полимера можно получить много ценных сведений. Так, например, качественная оценка прочности (или отсутствие ее) может дать указание, обладает ли полимер достаточным молекулярным весом. Способность к вытяжке может быть продемонстрирована на полосках пленки, а образцы вытянутой пленки очень удобны для определения точки плавления кристаллитов.

### **Б. Изготовление литых и прессованных образцов**

Образцы из полимеров (такие, как бруски, кольца, чашки и т. д.) могут быть изготовлены или литьем под давлением или прессованием под давлением.

Литье под давлением производится в машине, состоящей из формовочной камеры, в которую выдавливается расплавленный полимер. Такая машина для изготовления восьми брусков показана на рис. 16, а на рис. 17 изображена пресс-форма. Формовочная камера (пресс-форма) состоит из двух толстых пластинок, в которых имеются полости нужной формы.

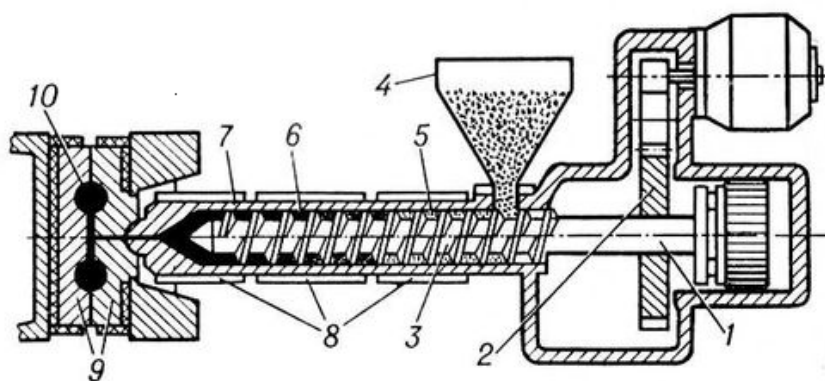


Рис. 16. Червячная литьевая машина для полимерных материалов: 1 и 2 – приводы поступательного и вращательного движений червяка; 3 – червяк (при пластикации материала совершает вращательное и медленное поступательное движение вправо; при нагнетании материала в форму – быстрое поступательное движение влево); 4 – бункер; 5 – нагреваемый материал; 6 – расплавленный материал; 7 – обогреваемый цилиндр; 8 – обогреватели; 9 – литьевая форма; 10 – изделие

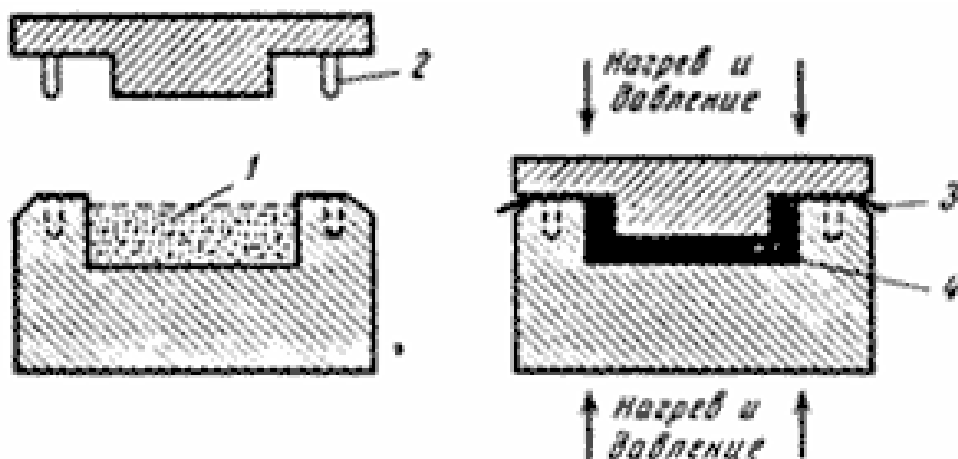


Рис. 17. Схематическое изображение пресс-формы: 1 – полость формы, наполненная терморезактивным материалом; 2 – направляющие шипы; 3 – заусенец; 4 – сформованное изделие

Следует отметить, что даже простейшие из таких аппаратов достаточно дороги. Прессование под давлением простых предметов, таких, как бруски и пластинки, можно производить на простом и легко доступном оборудовании. Полимер загружают в пресс-форму, и затем в отверстие ее вводится поршень. Чтобы расплавить полимер, пресс-форма нагревается снаружи, напри-

мер, электрическим ленточным нагревателем. Для уплотнения полимера на поршень оказывается давление, создаваемое при помощи пресса. Аппарат охлаждают, нижнюю пластинку и поршень удаляют, а отштампованный образец выколачивают из пресс-формы.

## В. Прядение из расплава

Простейшим способом получения коротких отрезков волокна является вытягивание нитей вручную.

Полимер расплавляют в пробирке и нити вытягивают при помощи стеклянной палочки. Простейшим механическим способом получения непрерывных нитей является следующий: полимер помещают в обогреваемый стальной толстостенный цилиндр, в котором ходит поршень, приводимый в движение гидравлическим плунжером, и имеется фильера – маленький диск с одним или несколькими отверстиями (рис. 18).

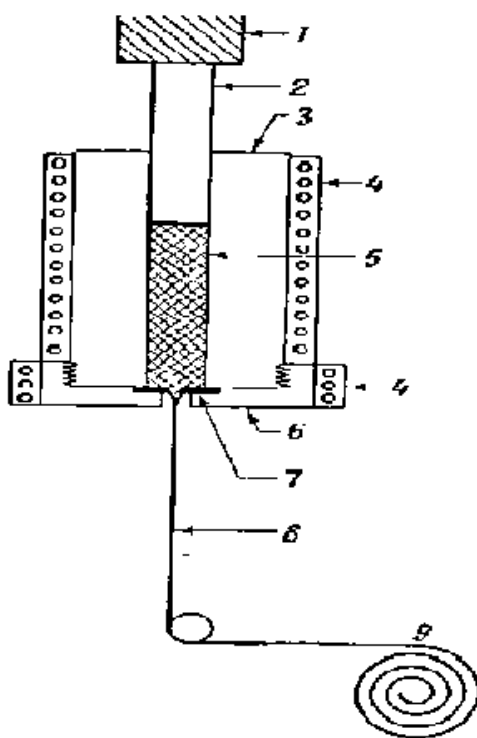


Рис. 18. Аппарат для прядения из расплава: 1 – гидравлический пресс; 2 – поршень; 3 – цилиндр; 4 – нагревательное устройство; 5 – расплавленный полимер; 6 – устройство для поддержания фильеры; 7 – фильера; 8 – нить; 9 – бобина

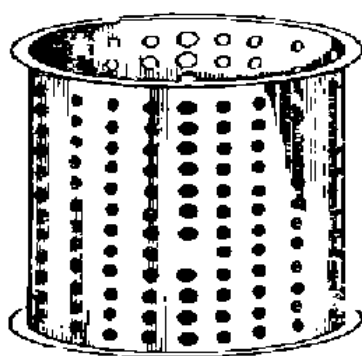


Рис. 19. Перфорированная бобина

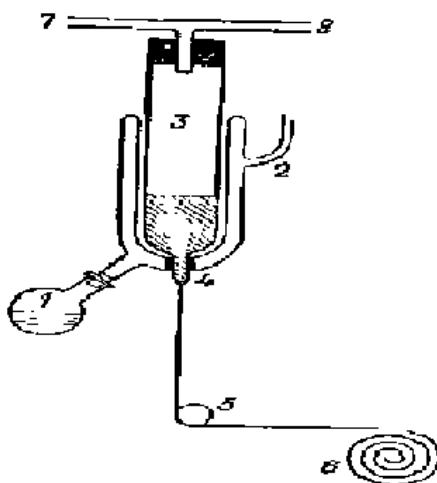


Рис. 20. Аппарат для прядения нитей из расплава

Массу полимера перед загрузкой в цилиндр-пресс необходимо уплотнить, чтобы свести к минимуму захват воздуха, так как последний может вызвать изменение цвета или образование пузырьков в вытянутых нитях. Тонкоизмельченный полимер может быть уплотнен в цилиндре. Более простым, но менее эффективным методом является прессование полимера в относительно толстые пленки, из которых затем острым пробочным сверлом вырубаются диски соответствующего диаметра для плотной упаковки в цилиндре прядильной машины. Из стопки дисков толщиной 2,5–5 см можно получить количество нитей, достаточное для предварительной оценки их свойств.

Для прядения нитей из расплава может быть использован также прибор, представленный на рис. 20. Здесь 3 – стеклянная

пробирка диаметром 2,5 см, оттянутая книзу до капилляра, 2 – окружающий пробирку стеклянный кожух с двойными стенками, обогреваемый парами жидкости, кипящей в колбе 1; на дне кожуха имеется отверстие, в которое вставляется конец капилляра 4.

Изменение температуры конца капилляра в процессе вытягивания нити регулируется передвижением обогревающей бани по вертикали. Конец капилляра в начале опыта запаивается для того, чтобы после загрузки полимера можно было эвакуировать сосуд и заполнить его азотом (7, 8). После расплавления полимера кончик капилляра отрезают и начинают выдавливать непрерывную нить при умеренном давлении азота. Далее нить проходит через направляющий ролик 5 и наматывается на шпулю 6.

#### **Г. Переработка пластифицированных полимеров из расплавов**

Иногда полимер имеет очень высокую вязкость расплава или он несколько нестабилен при температуре плавления. В таком случае часто смешивают полимер с пластификатором – высококипящей жидкостью, совместимой с полимером. Пластифицированный полимер плавится при более низкой температуре. Таким образом, в промышленности получают волокно из ряда виниловых полимеров (например, волокно «саран»).

Наличие пластификаторов делает полимер более гибким. Если это желательно, пластификатор может быть оставлен в полимере после переработки. В противном случае его экстрагируют органическим растворителем.

#### **Д. Составление резиновых смесей**

Эластомеры обычно используются с различными добавками, и приготовление резиновой смеси состоит в смешении сырого полимера с добавками. Обычно смешение осуществляют в специальном смесителе, который имеет два массивных обогреваемых валька, расположенных параллельно с узким зазором. Эти вальки вращаются в противоположных направлениях и с различными скоростями, так что материал подвергается одновременно перемешивающему и стирающему воздействию. В качестве добавок применяют самые разнообразные вещества, природа которых зависит от используемого полимера и от назначения конечного

продукта. Ниже приводится перечень добавок, которые часто используются для приготовления резиновых смесей.

1. Вулканизирующий агент, например сера, вместе с ускорителем, таким как меркаптобензотиазол, и активатором или замедлителем.

2. Наполнители – часто употребляется газовая сажа, которая повышает разрывную прочность и эластичность. Кроме сажи, применяется  $\text{SiO}_2$  и различные окислы металлов.

3. Пигмент – если используется не газовая сажа, другой наполнитель, продукту может быть придан желательный цвет смешением с пигментом.

4. Мягчители – пластификаторы для улучшения эластичности.

5. Антиокислители, такие как фенил- $\beta$ -нафтиламин, для защиты полимера от окислительного старения, как при обработке, так и при эксплуатации.

## **5.2. Получение изделий из растворов полимеров**

Если полимер нельзя расплавлять или он нестабилен выше температуры плавления, изделие получают из его вязких растворов в летучем растворителе. Из таких растворов могут быть отлиты пленки или вытянуты волокна и нити. Массивные предметы нельзя получить из раствора, так как удаление растворителя становится очень трудным, а сохранение формы – почти невозможным.

### **А. Получение пленок методом полива**

Растворы, используемые для отливки пленок, приготавливают методами, рассмотренными в разделе 4.

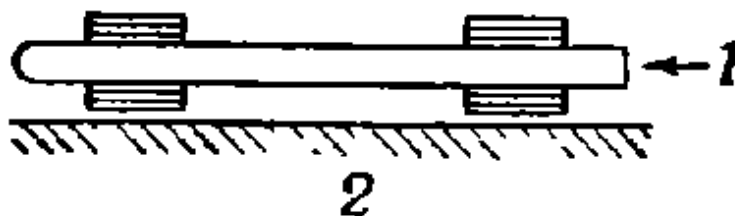


Рис. 21. Получение пленок: 1 – стеклянная палочка; 2 – стеклянная пластинка



Эти растворы должны быть очень вязкими, чтобы они не растекались по поверхности, на которой производится отливка. Концентрации около 20% обычно удовлетворительны, хотя многое зависит от свойств полимера. В конечном счете только опытным путем (методом проб) можно подобрать оптимальную концентрацию. Для получения пленки вязкий раствор полимера наливают на стеклянную пластинку и равномерно распределяют на ней скребком. Таким скребком может быть стеклянная палочка, обернутая на обоих концах тесьмой в несколько рядов, для получения равномерного зазора (рис. 21).

Отлитую из раствора сырую пленку помещают в сушильный вытяжной шкаф, где поддерживается постоянная температура – значительно ниже температуры кипения растворителя во избежание образования пузырей. Затем снимают высушенную пленку с пластинки.

### Б. Прядение из растворов

Широко известны два метода превращения раствора полимера в волокно – сухое и мокрое прядение. При сухом прядении вязкий раствор полимера продавливается через фильеры прядильной машины в нагретый газ (воздух или азот), где растворитель быстро испаряется и образуется нить из полимера. Этот метод очень важен в технике (рис. 22). При мокром прядении раствор полимера впрыскивается в осадитель (не

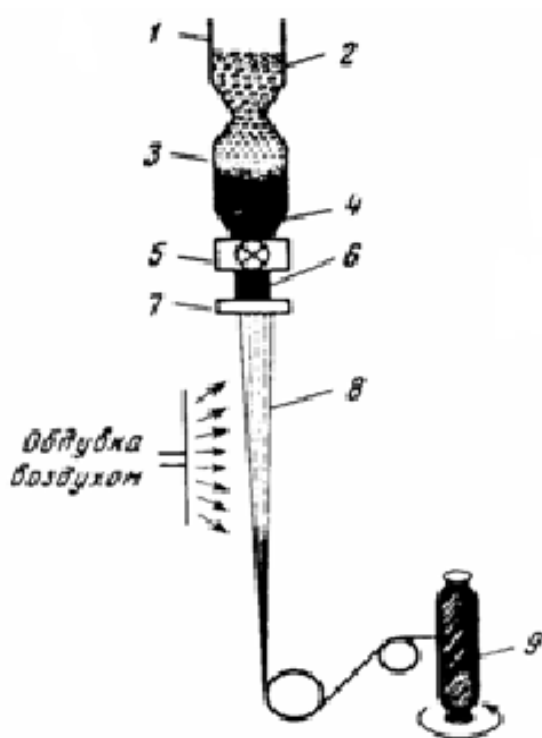


Рис. 22. Схематическое изображение процесса сухого прядения: 1 – загрузочная воронка; 2 – полимерные чешуйки; 3 – нагретая решетка; 4 – горячий полимер; 5 – дозирующий насос; 6 – расплав; 7 – многоканальный мундштук; 8 – свежеспряденное волокно; 9 – катушка

растворяющий полимер), который вызывает коагуляцию раствора и образование нити (рис. 23).

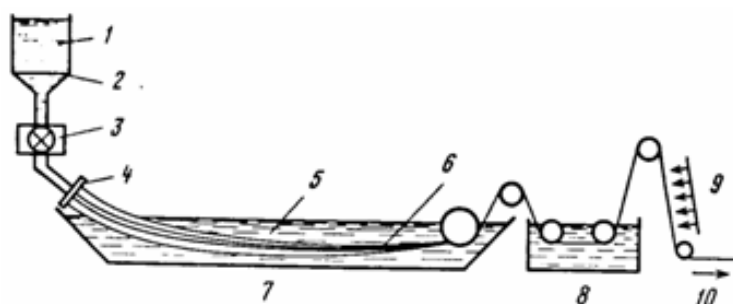


Рис. 23. Схематическое изображение процесса мокрого прядения: 1 – раствор полимера; 2 – фильтр; 3 – дозирующий насос; 4 – многоканальный мундштук; 5 – осадитель; 6 – свежеспряденное волокно; 7 – ванна для коагуляции и осаждения; 8 – ванна для промывки; 9 – сушилка; 10 – на катушку

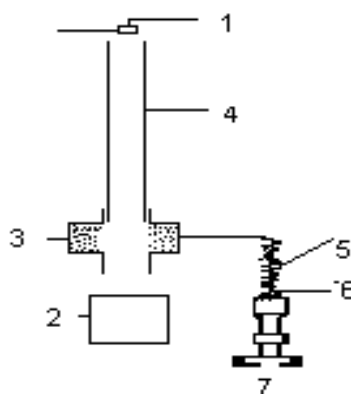


Рис. 24. Простая колонка для сухого прядения: 1 – фильера и линия к прядильному насосу; 2 – алюминиевая распределительная муфта (перфорированная и набитая стальной стружкой); 3 – портативное намоточное устройство; 4 – трубка из стекла пирекс (диаметр 7,5 см, высота 90 см); 5 – медная спираль; 6 – поддув воздуха; 7 – горелка

В лабораторных условиях проведение сухого прядения сильно затруднено вследствие сложности процесса. Простейшая установка для получения непрерывной нити с соответствующим регулирующим устройством стоит очень дорого. Однако для получения небольшого количества нитей из легко прядущихся

полимеров, например из сополимеров полиакрилонитрила, пригодна установка, показанная на рис. 24.

Колонка длиной 90 см и диаметром 7,5 см изготовлена из высококачественного стекла пирекс. Для предотвращения образования турбулентных потоков горячий воздух вдувается по схеме, изображенной в нижней части рисунка. Полимер выдавливается в атмосферу горячего воздуха, например шприцем для подкожных инъекций, и наматывается на бобину, вращающуюся с переменной скоростью.

Мокрое прядение более практично для маломасштабных работ, хотя и здесь выбор осадителя, температуры и т. д. весьма существен и определяет качество получаемого волокна. Особенно важен выбор осадительной ванны. Ее следует подбирать для каждого случая опытным путем. Осаждение не должно быть слишком резким, так как иначе получается пористая слабая нить. Чтобы достичь медленного осаждения, необходимо брать плохой растворитель. Например, из раствора полимера в диметилформамиде хорошо вытягиваются нити в диметилформамиде, разбавленном водой.

## **6. Характеристика полимера**

Многие физические свойства полимеров, такие, как прочность, пластичность, эластичность, вязкость и т. д., находятся в прямой зависимости от высокого молекулярного веса полимера. Кроме того, полимеры неоднородны по молекулярным весам, что весьма усложняет их изучение. Большинство стандартных приемов, используемых для характеристики органических веществ, в применении к полимерам должно быть видоизменено или заменено специальными методами.

Характеристика полимера – это задача, к которой необходимо подходить во многих случаях с учетом типа и назначения полимера, подлежащего исследованию. Приведем один пример: в аморфном полимере нельзя определить истинную точку плавления; тем не менее такой материал может быть охарактеризован температурой (или температурной областью), при которой он размягчается или полностью расплавляется, поддается формо-

ванию или начинает менять форму под действием определенной нагрузки. Один и тот же образец полимера может проявлять указанные изменения при различных температурах, и в зависимости от круга вопросов, интересующих исследователей, каждый из них получает необходимые характеристики термических свойств материала. Таким образом, приводя результаты исследования, необходимо указать условия, при которых производились определения данного свойства. Если изучаемое свойство является функцией молекулярного веса или распределения по молекулярным весам в образце, то эти данные составляют часть условий измерений, о которых идет речь. К счастью, большинство физических свойств данного полимера изменяется очень мало или вообще не изменяется, когда полимер имеет довольно высокий средний молекулярный вес.

В настоящее время разработан ряд подробных методов определения отдельных характеристик полимеров, однако только некоторые из основных свойств полимера могут быть использованы как отправные для их физических и химических характеристик. В первую очередь должны быть определены термические свойства, т. е. температура, при которой полимер полностью расплавляется и течет ( $T_f$ ), температура его размягчения, температура плавления кристаллитов ( $T_m$ ) и температура стеклования ( $T_g$ ). Другими характеристиками полимера являются средний молекулярный вес, степень кристалличности или аморфности, спектр растворимости и химическая структура.

### **6.1. Определение молекулярного веса**

При определении молекулярного веса полимера обычно получают средний молекулярный вес всех составляющих полимер молекул. Тип полученного среднего молекулярного веса зависит от применяемого метода определения. Наиболее общими средними молекулярными весами являются среднечисловой  $\overline{M}_n$  и средневесовой  $\overline{M}_w$ .

Они определяются как

$$\begin{aligned}\overline{M}_n &= \Sigma NM / \Sigma N, \\ \overline{M}_w &= \Sigma NM^2 / \Sigma NM,\end{aligned}\tag{6.1}$$

где N – число молекул с молекулярным весом M.

Как говорилось выше, тип получаемого среднего значения зависит от применяемого метода. Осмометрия дает среднечисловой молекулярный вес, а метод светорассеяния и ультрацентрифугирования дают средневесовой молекулярный вес. Преимущество указанных методов заключается в том, что они являются абсолютными, т. е. средний молекулярный вес определяется непосредственно из результатов измерений. Они являются основой для вычисления величины среднего молекулярного веса из данных измерения вязкости растворов полимеров.

Существует ряд обозначений вязкости разбавленных растворов полимеров. Приведенные в таблице числа вязкости зависят от растворителя, концентрации (за исключением значений характеристической вязкости) и температуры, при которой проведены измерения, хотя последняя обычно мало влияет в пределах 10–15° в хорошем для данного полимера растворителе.

Зависимость характеристической вязкости от молекулярного веса для линейных полимеров можно выразить при помощи эмпирического уравнения, предложенного Марком и Хоувинком, основывающимися на более ранней работе Штаудингера:

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha,\tag{6.2}$$

где M – молекулярный вес, K и  $\alpha$  – постоянные для данной системы полимер – растворитель. Значения K и  $\alpha$  определяются соответственно отрезком и наклоном кривой на графике зависимости логарифма характеристической вязкости от логарифма молекулярного веса фракционированных образцов полимера для широкого интервала значений молекулярных весов. Если используется нефракционированный полимер, то молекулярно-весовое распределение для каждого образца в пределах его молекулярного веса должно быть одинаковым. Молекулярные веса для построения графика зависимости  $[\eta]$  – M определяют одним из абсолютных методов, упомянутых ранее,

например методом светорассеяния. Если для определения величин  $K$  и  $\alpha$  взят нефракционированный молекулярно-гетерогенный полимер, то получается приближенный средневязкостный молекулярный вес  $\overline{M}_v$ , а не  $\overline{M}_w$ , или  $\overline{M}_n$ . Для большинства высокополимеров средневязкостный молекулярный вес гораздо ближе к средневесовому, чем к среднечисловому молекулярному весу. Установлено, что величина  $\alpha$  для большинства полимеров близка к 0,7. Если  $\alpha = 1$ , то  $\overline{M}_v = \overline{M}_w$ .

Таблица 1

**Терминология, принятая для обозначения  
вязкости растворов полимеров**

<i>Термин</i>	<i>Обозначение</i>	<i>Определяющее уравнение</i>
Относительная вязкость (отношение вязкостей)	$\eta_{\text{отн}}$	$\eta_{\text{отн}} = t_2/t_1$ , $t_1$ – время истечения растворителя, $t_2$ – время истечения раствора полимера в этом растворителе
Удельная вязкость	$\eta_{\text{уд}}$	$\eta_{\text{уд}} = \eta_{\text{отн}} - 1$
Приведенная удельная вязкость (вязкостное число)	$\eta_{\text{уд}}/C$	$\eta_{\text{уд}}/C = (\eta_{\text{отн}} - 1)/C$
Логарифмическая приведенная вязкость (логарифмическое вязкостное число)	$\eta_{\text{ln}}$	$\eta_{\text{ln}} = \ln \eta_{\text{отн}}/C$
Характеристическая вязкость (предельное вязкостное число)	$[\eta]$	$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{\text{ln}}$ или $[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{\text{уд}}/C$

Таким образом, определив значение характеристической вязкости, можно вычислить молекулярный вес полимера. Для этого выбирают величины  $K$  и  $\alpha$  из известных значений  $K$  и  $\alpha$  для данной системы полимер – растворитель или для системы, подобной (насколько это возможно) рассматриваемой системе полимер – растворитель. Для оценки молекулярного веса может быть использован также метод сравнения значений

характеристической вязкости, измеренных в одном и том же растворителе, двух сходных по структуре полимеров, для одного из которых молекулярный вес известен. Однако метод сравнения является очень приближенным, так как незначительные структурные изменения могут привести к большим различиям в вязкости.

*В приведенных формулах  $C$  – концентрация раствора полимера в граммах на 100 мл растворителя, поэтому единицы характеристической вязкости даются в децилитрах на грамм. Значение характеристической вязкости находится экстраполированием на нулевую концентрацию графика зависимости логарифмической приведенной вязкости или приведенной удельной вязкости от концентрации.*

Значения  $K$  и  $\alpha$  для некоторых систем полимер – растворитель приведены в табл 2.

Таблица 2

***Значения  $K$  и  $\alpha$  для различных систем  
полимер – растворитель***

<i>Полимер</i>	<i>Растворитель</i>	<i>Температура, °C</i>	<i><math>K \cdot 10^4</math></i>	<i><math>\alpha</math></i>
Полистирол	Бензол	25	1,0	0,74
Полиметилметакрилат	Бутилкетон	25	0,68	0,72
Полиметилметакрилат	Ацетон	25	0,75	0,70
Поливинилацетат	Ацетон	25	1,88	0,69
Поливиниловый спирт	Вода	50	5,9	0,67
Натуральный каучук	Толуол	25	5,0	0,67
Поликапроамид	Серная кислота	25	2,9	0,78
Полиизобутилен	Циклогексан	30	2,6	0,70

Следует напомнить, что соотношение между характеристической вязкостью и молекулярными весами, выражаемое уравнением Марка – Хоувинка, основывается на определении  $K$  и  $\alpha$  в образцах полимера, имеющего узкое распределение по молекулярным весам. Полимер, довольно однородный по молекулярному весу, может быть получен фракционированием,

которое обычно заключается в том, что в раствор полимера по частям добавляется осадитель. Фракции, полученные таким образом, могут быть снова растворены и повторно расфракционированы. Фракционирование полимера иногда занимает много времени, поэтому величины  $K$  и  $\alpha$  часто заимствуют из данных для полимеров сходной структуры.

Если нет необходимости знать абсолютную величину молекулярного веса полимера, то часто удобно просто сравнивать один образец полимера с другими известными образцами, пользуясь значениями их логарифмической приведенной или относительной вязкости. Например, если известно, что для получения пленки с заданными свойствами требуется поливинилхлорид с определенной величиной логарифмической приведенной вязкости, то известная логарифмическая приведенная вязкость нового образца является достаточной характеристикой для вновь синтезированного поливинилхлорида с ожидаемыми свойствами.

В некоторых случаях удобнее определять только относительную вязкость. В табл. 3 приведены приблизительные минимальные значения логарифмической приведенной вязкости для некоторых классов полимеров.

Таблица 3

***Приблизительные минимальные значения логарифмической приведенной вязкости для некоторых классов полимеров***

<i>Полимеры</i>	<i>Логарифмическая приведенная вязкость</i>
Полиамиды	0,8
Полиуретаны	0,4
Полимочевины	0,4
Полиэфиры	0,5
Винильные полимеры	0,9

Полимеры, имеющие значения логарифмической приведенной вязкости, близкие к величинам, приводимым в таблице, должны обладать хорошими прочностными характеристиками,



что обуславливает возможность их применения для изготовления различных изделий.

В описываемых ниже методиках определения вязкости концентрация растворов выражается в граммах 100 мл растворителя, т. е. 0,5% соответствует 0,5г/100 мл.

#### **А. Определение относительной вязкости**

Относительную вязкость можно определить как отношение времени истечения раствора полимера к времени истечения чистого растворителя в том же самом вискозиметре при одинаковой температуре. (Строго говоря, относительная вязкость есть отношение кинематических вязкостей раствора и растворителя. Принимая для разбавленного раствора и растворителя одну и ту же плотность и используя один и тот же вискозиметр как для раствора, так и для растворителя, можно считать, в большинстве случаев, отношение времен истечения за относительную вязкость).

Значения относительной вязкости используются обычно для вычисления характеристической или логарифмической приведенной вязкости полимера. Относительную вязкость легко определять, но ее величина гораздо больше зависит от концентрации полимера, чем от величины молекулярного веса.

Измерения относительной вязкости удобно проводить в термостатированной бане при 30°. Целесообразно, чтобы температура бани всегда была выше комнатной, даже в жаркую погоду. В этом случае не требуется регулирования охлаждением.

Характер применяемого растворителя зависит от изучаемого полимера. В общем продолжительность растворения полимера в растворителе не должна превышать 30 мин. Желательно, чтобы полимер растворялся при комнатной температуре, хотя нагревание допустимо, если не происходит деструкция полимера. Деструкцию можно обнаружить, определяя значение вязкости с интервалами примерно 1 час. Ниже приводится методика определения относительной вязкости разбавленного (не более 1%) раствора.

Берут навеску  $125 \pm 1$  мг сухого образца и переносят ее количественно в пробирку. Если необходима концентрация раствора, отличная от 0,5%, то берут соответственно большее или меньшее

количество образца. Жидкие образцы взвешивают прямо в пробирке.

Точно отмеряют  $25 \pm 0,05$  мл растворителя и вливают в пробирку, содержащую образец. Перемешивают вручную, например спиральной проволокой, или механическим способом, например дисковой мешалкой (рис. 14), приводимой в движение мотором. При приготовлении раствора пробирку можно заменить маленькой колбочкой Эрленмейера с притертой пробкой. В этом случае можно применять магнитную мешалку. Растворитель ни в коем случае не должен испаряться, изменяя концентрацию раствора, при любых последующих операциях.

После того как образец полностью растворится, раствор фильтруют через грубый стеклянный фильтр в 50-миллилитровую колбу или в другой подходящий сосуд и доливают до метки недостающее количество растворителя. Выбирают вискозиметр, в котором скорость истечения растворителя не меньше 100 сек и (предпочтительно) не больше 200 сек. Ставят вискозиметр в вертикальное перевернутое положение и погружают конец капиллярной трубки в чистый растворитель. Растворитель засасывают через верхнюю (широкую) трубку до тех пор, пока он не заполнит оба шарика и большую часть капилляра (рис. 25).

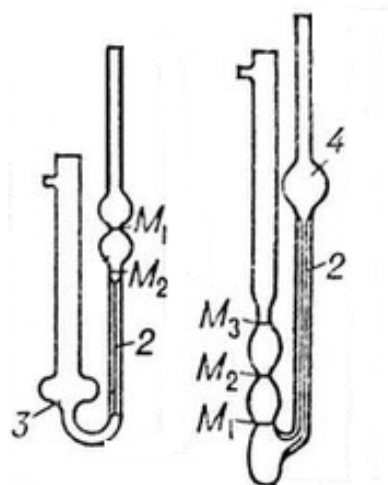


Рис. 25. Стеклянные капиллярные вискозиметры: 1 – измерительные резервуары; 2 – капилляры; 3 – приемные сосуды; M1, M2, M3 – метки, служащие для измерения времени истечения жидкости из измерительных резервуаров или их заполнения

Вынимают из мензурки и, держа вискозиметр в перевернутом состоянии, дают жидкости спускаться до тех пор, пока мениск не достигнет точно градуировочной отметки на рабочем капилляре. Когда жидкость дойдет до метки, вискозиметр быстро переворачивают и удаляют избыточную жидкость с трубки.

Вискозиметр в вертикальном положении погружают в баню при постоянной температуре на некоторое время, чтобы его содержимое приняло температуру бани. Обычно достаточно 5 мин, если температура бани порядка 20–40°, и 10 мин, если температура бани выше 40°. После установления равновесной температуры при проведении измерений температуру бани следует поддерживать постоянной, с колебаниями не более  $\pm 0,05^\circ$ .

Во время установления равновесной температуры растворитель стекает в нижний резервуар, и в нижнюю часть прибора может попасть пузырек воздуха. Все такие пузырьки удаляют, поднимая и опуская при помощи груши раствор в вискозиметре.

После того как растворитель примет температуру бани, прилагают давление к широкому плечу вискозиметра (или отсасывают через капилляр) до тех пор, пока жидкость не заполнит первый шарик до высоты примерно 1 см над меткой между шариками. Затем следует убедиться, что растворитель не содержит пузырьков воздуха. Дают жидкости свободно вытекать и определяют время, в течение которого мениск жидкости проходит от верхней метки до нижней. Это время истечения растворителя. Снова засасывают жидкость вверх и измеряют время истечения, которое должно совпадать с первым измерением в пределах 0,2 сек. Определение времени истечения продолжают до тех пор, пока не будут получены три значения, совпадающие в пределах 0,2 сек.

Затем берут около 10 мл профильтрованного испытуемого раствора, заливают его в тот же вискозиметр (он должен быть предварительно вымыт и высушен) и заполняют последний, как описано выше. Помещают в водяную баню, доводят до равновесной температуры и определяют время истечения, как описано выше. Необходимо получить три значения времени истечения раствора, совпадающие в пределах 0,2 сек. Относительная вязкость:

$$\eta_{\text{отн}} = t_2 / t_1, \quad (6.3)$$

где  $t_2$  – время истечения раствора (в секундах);  $t_1$  – время истечения растворителя (в секундах).

### **Б. Определение логарифмической приведенной вязкости**

Логарифмическую приведенную вязкость вычисляют из относительной вязкости разбавленного (не более 1%) раствора полимера. Относительную вязкость определяют, как описано в предыдущем разделе.

Природа используемого растворителя и концентрация полимера влияют на логарифмическую приведенную вязкость, но значительно меньше, чем на относительную вязкость. В общем чем лучше растворитель, тем выше наблюдаемая логарифмическая приведенная вязкость данного полимера. Аналогично чем выше концентрация, тем ниже наблюдаемая логарифмическая приведенная вязкость. Температура влияет лишь постольку, поскольку она влияет на растворяющую способность растворителя и на деструкцию полимера. Результаты, полученные при 30 и 25°C, обычно согласуются в пределах точности, обеспечиваемой этим методом. Полученные результаты должны иметь точность в пределах 0,04 абсолютных единиц в пределах значений логарифмической приведенной вязкости до 5 единиц. Логарифмическую приведенную вязкость вычисляют по следующему уравнению:

$$\eta_{\text{ln}} = \ln \eta_{\text{отн}} / C, \quad (6.4)$$

где  $C$  – концентрация полимера в граммах на 100 мл растворителя; обычно  $C = 0,50$ ;  $\ln \eta_{\text{отн}} / C$  – натуральный логарифм относительной вязкости разбавленного (не более 1%) раствора полимера.

Для полимеров, имеющих при 30°C ограниченную растворимость, необходимо иметь специальную баню для работы при высоких постоянных температурах. Например, полиуглеводороды, такие, как полиэтилен или поли(4-метилпентен-1), удовлетворительно растворимы только при 130° в растворителях типа декалина, содержащего 0,2% антиокислителя, например

фенил-β-нафтиламина. Этот полимер растворяют в декалине, взяв концентрацию 0,1 г вместо обычных 0,5 г. Для растворения используют паровую баню, где теплоносителем является монометилловый эфир этиленгликоля с температурой кипения 125°. Затем раствор фильтруют через предварительно нагретое сито с величиной отверстий 200 меш, изготовленное из нержавеющей стали, в пробирку, погруженную в баню, температура которой  $130 \pm 0,1^\circ\text{C}$ . Отбирают 10 мл раствора горячей пипеткой (не засасывать ртом!) в соответствующий вискозиметр, погруженный в баню. Оставляют на 10 мин для достижения температурного равновесия и определяют логарифмическую приведенную вязкость, как описано выше.

## **В. Определение характеристической вязкости**

Характеристическая вязкость  $[\eta]$  описывается уравнением:

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{\text{лн}} = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{\text{уд}}) / C \quad (6.5)$$

Характеристическую вязкость получают экстраполированием на нулевую концентрацию значений логарифмической приведенной вязкости или приведенной удельной вязкости. Значение вязкости, получающееся при нулевой концентрации, принимается за характеристическую вязкость. Обычно одновременно строят кривые зависимости от концентрации как логарифмической приведенной, так и приведенной удельной вязкости. Величина характеристической вязкости должна быть одной и той же в обоих случаях. Если эти величины не совпадают, обычно берут среднее значение.

Для нахождения характеристической вязкости необходимо провести не менее трех (желательно четыре-пять) измерений логарифмической приведенной или приведенной удельной вязкости при различных концентрациях (от 0,1 до 0,5 г на 100 мл растворителя).

Методика проведения эксперимента та же, что и описанная в предыдущих разделах для определения  $\eta_{\text{отн}}$  и  $\eta_{\text{лн}}$ .

## Г. Метод концевых групп

Для определения молекулярных весов ниже 25 000 вискозиметрия и другие физические методы, упомянутые в предыдущем разделе (осмометрия, методы светорассеяния, седиментации и диффузии), становятся ненадежными. В этом случае хорошие результаты дает метод, основанный на определении концевых групп. Таким образом, этот метод дополняет другие. Метод концевых групп дает среднечисловое значение молекулярного веса и может быть применен только тогда, когда молекула полимера имеет концевую группу (или группы), не происходит потерь концевых групп в результате побочных реакций, не появляются новые концевые группы в результате разветвления и все концевые группы могут быть точно определены.

В конденсационных полимерах, у которых имеются группы  $\text{—CO}_2\text{H}$  или  $\text{—NH}_2$ , прямое титрование обычно является эффективным средством определения концевых групп. Методики заключаются в использовании подходящего инертного растворителя для ацидиметрического или алкалиметрического титрования и, следовательно, применение их зависит от пределов растворимости полимера. Гидроксильные группы в полиэфирах определяются по реакции гидроксильных групп с реагентом, образующим титрующиеся при взаимодействии со спиртами группы, например уксусный ангидрид или янтарный ангидрид. Гидроксильные группы в полиэфирах могут быть также определены методом инфракрасной спектроскопии.

На выбор метода для определения функциональных групп влияют следующие факторы:

**а) растворитель.** Используемый растворитель должен растворять полимер, но не мешать применению данного аналитического метода. Например, муравьиная кислота является прекрасным растворителем для найлона, но в ней нельзя проводить прямое ацидиметрическое титрование. Вообще говоря, образец не обязательно должен хорошо растворяться в растворителе; как правило, достаточно использовать 0,1%-ные растворы;

**б) наличие примесей.** Во многих случаях о примесях, которые могут присутствовать в полимере, можно судить заранее, если известен метод получения полимера. Например, полиамиды,

полученные поликонденсацией из солей диаминов с дикарбоновыми кислотами в расплаве, часто не содержат примесей, а при получении полиамидов из хлорангидридов они обычно содержат соли, которые трудно удалить и которые серьезно мешают во многих методах. Кроме того, следует принимать во внимание, что при очистке полимера переосаждением или отмывкой в нем может оставаться некоторое количество растворителя;

**в) присутствие других функциональных групп.** Наличие других функциональных групп часто мешает определению. Например, аминогруппы мешают определению гидроксильных концевых групп. При одновременном присутствии амино- и гидроксильных групп можно производить, например, суммарное определение обоих типов групп путем ацетилирования, а в параллельной пробе – определить аминогруппы титрованием и по разности найти содержание гидроксильных групп. Для определения карбоксильных групп в присутствии аминогрупп проводят титрование в присутствии формалина («формольное титрование»);

**г) молекулярный вес и структура полимера.** Если молекулярный вес превышает 25 000, то применение метода концевых групп в общем становится ненадежным. Степень разветвления, или сшивания, является другим фактором, который влияет как на растворимость полимеров, так и на концентрацию концевых групп.

#### **Д. Другие методы исследования полимеров**

Как криоскопические, так и эбулиоскопические методы дают среднечисловой молекулярный вес. Если молекулярный вес исследуемого вещества слишком велик, то уменьшается разница между температурами кипения или температурами замерзания раствора и растворителя. Поэтому применение этих методов в общем ограничивается молекулярными весами не более 30 000.

## **6.2. Кристалличность полимеров**

Характерной особенностью полимеров является то, что они могут быть полностью аморфными, частично аморфными, частично кристаллическими или почти полностью кристаллическими. Можно получить монокристаллы линейного полиэтилена. Очень часто возникает необходимость определить, является полимер частично кристаллическим или полностью аморфным.

Наиболее эффективным методом установления наличия или отсутствия кристаллических областей в полимерах является дифракция рентгеновских лучей.

Кристалличность очень часто наблюдается в полимерах, которые имеют мало или не имеют совсем разветвленных цепей или поперечных связей, для которых характерна регулярность и симметрия структуры вдоль основной цепи и которые имеют полярные группы или группы с высокой энергией связи. Указанные структурные особенности оказывают на свойства полимера в основном такое же влияние, как и в случае простых органических соединений: те факторы, которые способствуют образованию более простых упаковок и взаимному притяжению полимерных цепей, благоприятствуют образованию кристаллических областей в полимерах. Полимеры, аморфные в момент получения, иногда могут быть частично переведены в кристаллическое состояние путем нагревания, обработкой плохим растворителем, медленным охлаждением расплавленного полимера и т. д. В результате таких обработок собственное молекулярное движение полимерной цепи часто оказывается достаточным для установления равновесного состояния, что необходимо для кристаллизации.

У кристаллических полимеров за точку плавления кристаллитов ( $T_m$ ) принимается температура, при которой исчезают (при равновесных условиях) последние следы кристаллов. Для определения этой температуры с большой точностью одним из наилучших методов является определение рентгенографическим способом температуры исчезновения кристаллической решетки при нагревании. Неудобство этого метода заключается в необходимости длительного нагревания.



В качестве простейшего лабораторного метода определения кристалличности можно рекомендовать наблюдение двойного лучепреломления в образце полимера с использованием для этой цели поляризационного микроскопа с обогреваемым столиком. Момент исчезновения двойного лучепреломления соответствует точке плавления.

#### **А. Определение точки плавления кристаллитов ( $T_m$ )**

Образец нагревают на обогреваемом столике микроскопа (рис. 26) (не обязательно под азотом) и отмечают температуру, при которой исчезает окраска при наблюдении между скрещенными николями.

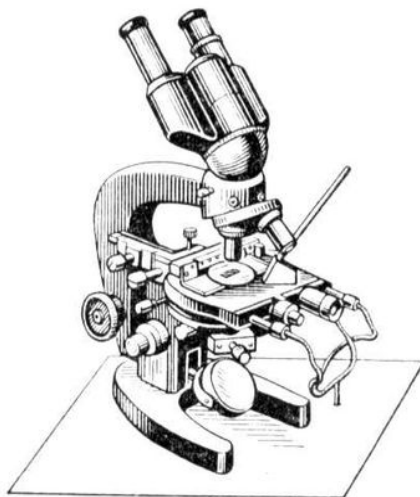


Рис. 26. Микроскоп с обогреваемым столиком

Эта методика применима для исследования любого волокна, пленки или другого материала, который проявляет окраску (двойное лучепреломление), будучи помещенным между скрещенными николями, и не разрушается при повышенных температурах за довольно непродолжительное время наблюдения.

В неориентированных кристаллических полимерах наблюдается два вида двойного лучепреломления: а) двойное лучепреломление, обусловленное напряжением внутри образца, которое характеризуется бриллиантовой игрой окраски в начале нагревания и которое исчезает, когда температура приближается к точке плавления, и б) двойное лучепреломление, обусловленное кристаллическостью образца, которое характеризуется светло-желтой или белой окраской образца и которая остается

до достижения точки плавления. Эта окраска быстро исчезает в узком интервале температур и сливается с темным полем. Неорганическими примесями, дающими двойное лучепреломление, можно пренебрегать, поскольку они обычно имеют высокую температуру плавления и могут быть легко опознаны.

Для определения двойного лучепреломления можно использовать любой хороший микроскоп, снабженный оптическими поляризатором и анализатором и изолированным или металлическим столиком.

Если в качестве образца используют пленку, то ее разрезают, по крайней мере, на 10 кусочков размером не более 0,1 X 1 X 1 мм каждый. Кусочки помещают в центр предметного стекла и сдвигают их осторожно так, чтобы они оказались рядом друг с другом, но не перекрывались. Накрывают кусочки покровным стеклом. Помещают предметное стекло на столик, направляют свет и выбирают поле, где частицы образца хорошо распределены, с небольшим количеством комков и гроздьев. Тепловой поток направляют сверху и накрывают столик покрывным стеклом.

Если известна приблизительная точка плавления с точностью  $\pm 10^\circ$ , то, начиная с  $20^\circ$  ниже ожидаемой температуры, образец нагревают так, чтобы температура повышалась на  $0,1^\circ$  в минуту. Оставляют образец отжигаться при этих условиях на 30 мин. Таким образом в образце устраняются внутренние напряжения, которые могут вызвать двойное лучепреломление. Затем скорость нагрева устанавливают такой, чтобы температура повышалась со скоростью  $1^\circ$  в минуту. Снова фокусируют микроскоп с 10 X объективом и 10 X окуляром, совмещают анализаторы и отмечают температуру ( $T_i$ ), при которой исчезает первая полимерная частица. Затем отмечают температуру ( $T_f$ ), при которой исчезает последняя полимерная частица. Не нужно обращать внимания на маленькие светлые пятна, которые продолжают оставаться при температуре, значительно выше той, при которой образец полностью теряет свою окраску.

Если приблизительная точка плавления образца не известна, то устанавливают скорость нагревания  $10^\circ$  в минуту

вплоть до  $250^{\circ}$ . Отмечают температуру ( $T_m$ ), при которой исчезает последняя частица образца.

Помещают охлаждающий блок, который был предварительно охлажден в ледяной воде, на нагреваемый столик. Приготавливают и помещают на предметный столик свежую порцию образца, как описано выше. Отжигают образец около 30 мин, принимая найденную величину  $T_m$  за приблизительную точку плавления кристаллитов, и затем определяют точку плавления, как описано выше. При охлаждении расплавленного полимера кристалличность обычно снова проявляется, и определение может быть повторено. Если образец не становится кристаллическим после охлаждения, то кристалличность может быть восстановлена обработкой соответствующим растворителем или путем механической обработки. Ориентация в кристаллическом полимере не мешает определению температуры плавления кристаллитов, а обычно даже помогает, так как двойное лучепреломление в ориентированных кристаллических образцах обычно ярче и исчезновение окраски наблюдается более отчетливо.

Вычисление. Пусть  $T_i$  и  $T_f$  – температуры, при которых первая и последняя частицы образца соответственно сливаются с фоном.

$$\text{Точка плавления кристаллитов} = T_m = (T_i + T_f)/2.$$

Следует иметь в виду, что аморфные полимеры, имеющие некоторую ориентацию молекул (например, растянутая пленка), проявляют двойное лучепреломление, наблюдаемое в поляризационном микроскопе. Это преломление исчезает вблизи температуры стеклования и не проявляется вновь при охлаждении. Следует также иметь в виду, что кусочки разрезанного образца неориентированного полимера вводят некоторое добавочное двойное лучепреломление вокруг острых линий среза вследствие ориентации при срезе. Следовательно, такие образцы будут казаться более блестящими вокруг линий среза при наблюдении между скрещенными николями.

### **6.3. Температура стеклования ( $T_g$ )**

Аморфный полимер ниже определенной температуры можно рассматривать как твердое стекло; выше этой температуры материал обычно мягок или эластичен. Температура, при которой наблюдается этот переход, называется температурой стеклования ( $T_g$ ). Выше  $T_g$  имеет место более свободное перемещение отдельных участков цепи полимера.

$T_g$  определяется по изменению некоторых физических свойств твердого полимера (например, термического коэффициента расширения, удельного объема, динамического модуля упругости, теплоемкости или диэлектрической постоянной) в зависимости от температуры. Точка перегиба на кривой, полученная таким образом, принимается за температуру стеклования. Для большинства гомополимеров, имеющих кристаллические и аморфные области, есть общее эмпирическое правило, что температура стеклования  $T_g$  составляет  $2/3$  от температуры плавления кристаллитов  $T_m$ , если обе температуры выражены в  $^{\circ}\text{K}$ . У симметрично построенных полимеров (например, у полиэтилена, поливинилиденфторида)  $T_g$  составляет  $1/2$  от  $T_m$  в  $^{\circ}\text{K}$ .

$T_g$ , по существу, характеризует явление, а не является истинной физической постоянной. Это одна из наиболее трудно определяемых физических величин в полимерах. Экспериментаторы, используя различные методы, различные образцы и по-разному интерпретируя результаты, часто получают для одного и того же образца заметно различающиеся величины. Поэтому правило двух третей или одной второй, рассматриваемое выше, является приемлемым методом оценки результатов. Ограничение, естественно, заключается в том, что полимеры не всегда имеют определенную точку плавления кристаллитов.

Величина  $T_g$  может быть использована для подбора температуры вытягивания пленок или нитей и для других видов переработки полимеров. Вытягивание нитей, например, должно проводиться при  $T_g$  или при несколько более высокой температуре. Положение  $T_g$  на термомеханической кривой характеризует также температурные пределы применимости поли-

меров. В табл. 4 приведены приблизительные температуры стеклования для типичных полимеров и даны температуры плавления кристаллитов  $T_m$  тех полимеров, в которых эти температуры четко определены.

Таблица 4

**Температура стеклования некоторых полимеров**

Полимер	$T_m, ^\circ\text{C}$	$T_g, ^\circ\text{C}$	$\frac{T_g \cdot K}{T_m \cdot K}$
$\text{—CH}_2\text{—}\underset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{—}$	-	75	-
$\text{—CH}_2\text{—}\underset{\text{CO}_2\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{—}$	-	0	-
цис- $\text{H}_2\text{C—}\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{CH—CH}_2\text{—}$	27	-72	0,67
транс- $\text{H}_2\text{C—}\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{CH—CH}_2\text{—}$	60	-53	0,67
$\text{—NH(CH}_2)_6\text{NH}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—(CH}_2)_4\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$	265	50	0,60
$\text{—O(CH}_2)_2\text{OC—(CH}_2)_4\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$	50	-70	0,63
$\text{—O(CH}_2)_2\text{OC—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—C}_6\text{H}_4\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$	270	80	0,65

**Температура перехода в текучее состояние**

Для многих полимеров одним из наиболее простых определений является определение температуры, при которой образец полимера становится визуально мягким или расплавленным и оставляет след на горячей металлической поверхности при умеренном давлении. Полимер может стать тягучим или мягким до расплавления, особенно если он в значительной степени аморфен.

Если полимер имеет очень высокий молекулярный вес, он может показывать аномально высокую  $T_T$  вследствие высокой вязкости расплава. Некоторые полимеры разлагаются до плавления. Температура, при которой происходят такие явления, должна быть отмечена так же, как  $T_T$  или область  $T_T$ .

Это испытание дает некоторую практическую характеристику поведения полимера в условиях переработки. Оно может служить также указанием на температуры, которые следует поддерживать при прессовании, литье под давлением и при других видах переработки, а также указанием на термическую стабильность полимера.

Для высококристаллических полимеров  $T_T$  может находиться в довольно узких пределах, обычно на несколько градусов ниже точки плавления кристаллитов. У аморфных полимеров  $T_T$  лежит в более широком интервале температур, причем часто наблюдается заметное размягчение при более низкой температуре. Значение  $T_T$  может быть найдено, в какой бы форме ни был полимер, например в виде порошка, нанесенного шпателем на нагреваемую поверхность, или в виде пленки, или в виде цилиндрика, которым проводят по нагреваемой поверхности.

Следует иметь в виду, что аморфным полимерам нельзя приписывать никакой определенной «точки плавления», так как плавление есть явление, относящееся только к кристаллическим материалам. Температура перехода в текучее состояние, определяемая данным методом, означает только то, что было сказано об этом выше: это температура или область температур, при которой полимер при соприкосновении с поверхностью в определенных условиях оставляет на ней след. Поэтому эта характеристика применима как к аморфному, так и к кристаллическому материалу.

## 7. Растворимость полимеров

Растворимость полимеров является одной из наиболее важных характеристик. Из полимеров, не стабильных в расплавленном состоянии, изделия часто могут быть получены только из растворов. Определение молекулярного веса по вязкости раствора и другими методами также требует подбора подходящего растворителя.

Таблица 5

### *Некоторые распространенные системы полимер – растворитель*

<i>Полимер</i>	<i>Растворитель</i>
Полиамиды	Кислые растворители: муравьиная кислота, <i>m</i> -крезол
Полиуретаны	Хлорзамещенные растворители: метиленхлорид, хлороформ
Полиэфиры	Хлорзамещенные растворители: трихлорэтан, дихлорбензол
Виниловые мономеры	Кетоны, ароматические углеводороды
Поливиниловый спирт	Вода
Поливинилхлорид	Тетрагидрофуран, диоксан, хлорзамещенные растворители
Поливинилацетат	Ацетон, метилэтилкетон
Полистирол	Ксилол, бутилацетат, четыреххлористый углерод
Эфиры полиакриловой и метакриловой кислот	Метилэтилкетон, тетрагидрофуран
Полиакрилонитрил	Диметилформамид, диметилсульфоксид, этиленкарбонат
Фенолформальдегидные смолы	Спирт, ацетон
Мочевино- или меламина-формальдегидные смолы	Вода, бутанол, толуол

Как и следовало ожидать, степень кристалличности и молекулярный вес полимера влияют на его растворимость. По этой

причине растворимость данного полимера может меняться от образца к образцу. В табл. 5 приводится список растворителей для некоторых важных типов полимеров.

Полимеры с трехмерной структурой не обладают нормальной растворимостью. Такие полимеры могут только набухать в некоторых растворителях. Факт набухания сам по себе не является доказательством наличия поперечных связей, так как полимеры с ограниченной растворимостью могут вести себя аналогично. Но, если полимер не растворяется в ряде растворителей, типичных для полимеров данного класса, и, кроме того, не плавится, он обычно рассматривается как трехмер, если только нет убедительных доказательств противоположного.

Растворимость в серной кислоте, как правило, характерна для полимеров с функциональными группами. Однако в ней и в других сильноокислых растворителях, таких, как трифторуксусная кислота, может происходить деструкция.

Смеси растворителей иногда более эффективны, чем чистый растворитель: например, смеси спирт – бензол для некоторых производных целлюлозы, сероуглерод – ацетон для поливинилхлорида и нитрометан – вода для полиакрилонитрила. Смешанные растворители обычно более эффективны, когда каждый компонент является слабым растворителем этого полимера или когда растворители взаимодействуют между собой, например, за счет водородных связей.

Структура полимерных молекул во многих случаях оказывает такое же влияние на растворимость и точку плавления, как и в случае органических соединений. Так, кристалличность, высокая симметрия, водородные связи, высокая полярность, жесткость цепи и стереорегулярность в цепи обуславливают более высокую точку плавления и худшую растворимость. Для быстрого качественного определения растворимости можно рекомендовать следующую методику.

Небольшое количество полимера (около 0,1 г) смешивают в пробирке с ~2 мл растворителя и тщательно перемешивают. Указанием на растворение служит появление полос во время перемешивания. Растворение обычно облегчается при применении полимера в тонкоизмельченном состоянии. Если при



комнатной температуре нет никаких признаков растворения, смесь следует осторожно нагреть до точки кипения растворителя.

Если полимер растворяется, следует дать раствору охладиться, для того чтобы выяснить, остается полимер в растворе или осаждается. Если полимер набухает в растворителе, но не растворяется, необходимо испытать родственные растворители, чтобы проверить, обнаруживается эффект растворения в одном растворителе или в их смеси. Набухание без растворения, даже в наиболее сильно действующих на данный тип полимера растворителях, следует считать указанием на наличие трехмерной структуры. Однако многие смолы трехмерного строения могут содержать экстрагируемые фракции, а последние могут иметь сильно разветвленную структуру. Эти фракции в большинстве случаев имеют относительно низкий молекулярный вес, и они еще не достигли стадии сшивания.

Для описания кажущегося взаимодействия полимера с растворителем предложены следующие категории растворимости полимеров:

- 0 – не действует горячий растворитель;
- 1 – расплавляется или становится клейким в горячем растворителе;
- 2 – частично растворим в горячем растворителе;
- 3 – растворим в горячем растворителе, осаждается при охлаждении;
- 4 – растворим в горячем растворителе, остается растворимым в холодном состоянии;
- 5 – растворим в холодном растворителе.

## **8. Радикальная полимеризация**

Полимеризация – процесс получения высокомолекулярных соединений, при котором макромолекула образуется путем последовательного присоединения молекул одного или нескольких низкомолекулярных веществ – мономеров к растущему активному центру.

В реакциях полимеризации могут участвовать одинаковые или разные мономеры, поэтому выделяют гомополимеризацию и сополимеризацию.

Реакция полимеризации состоит из трех элементарных стадий: образования активного центра, роста цепи и обрыва цепи. В зависимости от природы активного центра различают радикальную полимеризацию, при которой активным центром является свободный радикал, а рост цепи протекает гомолитически, и ионную полимеризацию, при которой активными центрами являются ионы или поляризованные молекулы, а рост цепи протекает гетеролитически. Методы возбуждения и механизмы этих двух видов полимеризации различны.

## 8.1. Инициирование

При радикальной полимеризации активным центром является свободный радикал.

Свободные радикалы, начинающие цепь, могут генерироваться под действием тепла, света, ионизирующих излучений, инициаторов, а также в присутствии окислительно-восстановительных систем.

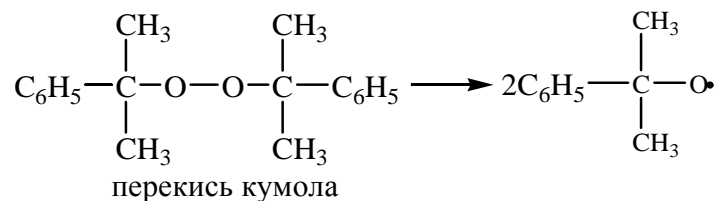
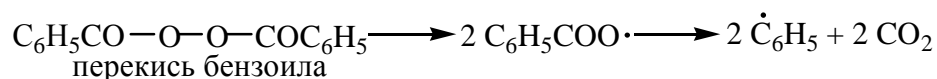
В общем виде реакцию инициирования можно изобразить уравнениями



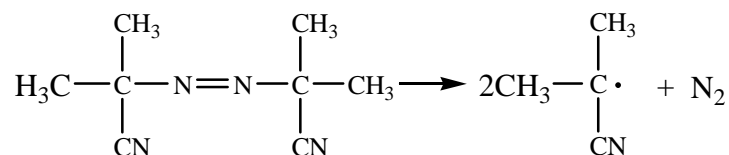
где  $k_p$  – константа скорости гомолитического распада инициатора;  $k_i$  – константа скорости реакции инициирования.

Одним из наиболее распространенных методов инициирования полимеризации является введение в систему различных соединений (инициаторов), содержащих лабильные (O—O, N—N, S—S, C—S и др.) связи и легко распадающихся при нагревании на свободные радикалы. К таким инициаторам относятся органические перекиси и гидроперекиси, некоторые азо- и диазосоединения и др.

Перекиси, например, распадаются по схемам



а азосоединения – по схеме:



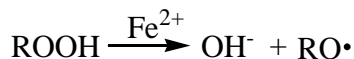
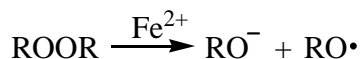
динитрил азо-бис-изомасляной кислоты

Эффективными инициаторами полимеризации являются разнообразные окислительно-восстановительные системы, особенность которых – малая энергия активации образования радикалов, составляющая около 41,8 кДж/моль по сравнению с 125,5–146,5 кДж/моль при термическом распаде перекисей.

Одной из наиболее изученных окислительно-восстановительных реакций является реакция между перекисью водорода и солями двухвалентного железа:



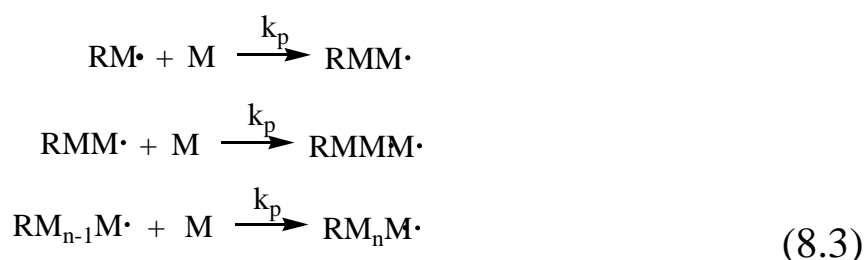
Ион двухвалентного железа ускоряет разложение и многих других соединений, в том числе и органических перекисей различного типа:



Во многих случаях вместо двухвалентного железа могут быть использованы другие восстановители, например  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{V}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ .

## 8.2. Рост цепи

Рост цепи отличается малой энергией активации, и скорость этой реакции очень велика. В общем виде реакция роста цепи может быть описана следующими уравнениями:



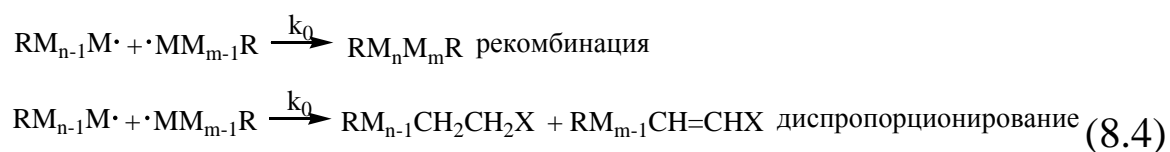
где  $k_p$  – константа скорости реакции роста цепи.

Значение  $k_p$  для большинства мономеров составляет примерно  $10^2 - 10^4$  л/(моль·с).

## 8.3. Обрыв цепи

Обрыв цепи при радикальной полимеризации может происходить различными путями: в результате реакций рекомбинации и диспропорционирования макрорадикалов, реакциями передачи цепи через полимер, мономер, растворитель, инициатор, примеси и т. п.

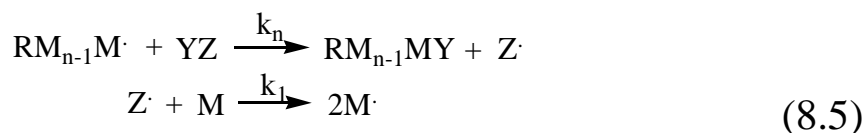
В общем виде реакцию обрыва цепи можно записать следующим образом:



## 8.4. Реакции передачи цепи

Реакции цепной полимеризации обычно сопровождаются реакциями передачи цепи.

В общем виде эти реакции можно описать уравнениями



Вновь образовавшийся свободный радикал Z, если он достаточно активен, может инициировать начало роста новой молекулярной цепи.

Таким образом, передатчик YZ обрывает рост полимерной цепи, но кинетическая цепь при этом не обрывается.

Передача цепи практически не влияет на скорость полимеризации, так как при  $k_1 \geq k_p$  большая часть активных центров находится в виде растущих макромолекул и скорость определяется их реакционной способностью. При  $k_1 \ll k_p$  (ингибирование) значительная часть активных центров находится в виде малоактивных частиц и зависит от количества ингибитора, константы ингибирования и  $k_1$ .

Большинство реакций передачи цепи представляет собой перенос водорода (при радикальной полимеризации), протона или гидридного иона (при ионной полимеризации от передатчика к активному центру (полимеризации или от активного центра к передатчику).

Передача цепи может протекать с отрывом атома галогена, например радикальная полимеризация виниловых мономеров в четыреххлористом углероде, который применяется часто в качестве растворителя. При этом образуются олигомеры, содержащие на одном конце молекулы атом хлора, на другом – группировку  $\text{CCl}_3$ . Эта реакция называется теломеризацией.

## 8.5. Кинетика радикальной полимеризации

Для вывода кинетических уравнений используют принцип стационарного состояния Боденштейна. Сущность этого

принципа заключается в том, что в некоторый момент времени после начала реакции в системе устанавливается постоянная стационарная концентрация активных радикалов (число образующихся активных радикалов равно числу исчезающих активных радикалов). Таким образом, в момент установления стационарного состояния скорости инициирования ( $v_i = k_i[I]$ ) и обрыва ( $v_o = k_o[R\cdot]^2$ ) равны:

$$v_i = v_o. \quad (8.6)$$

Следовательно, скорость накопления радикалов в системе

$$\frac{dR}{dt} = v_i - v_o = k_i[I] - k_o[R\cdot]^2 = 0, \quad (8.7)$$

Отсюда стационарная концентрация свободных радикалов в системе равна

$$[R\cdot] = \frac{k_i^{1/2}[I]^{1/2}}{k_o^{1/2}} \quad (8.8)$$

Скорость полимеризации в стационарном состоянии равна скорости роста цепи, т. е.

$$v = v_p = k_p[M][R\cdot]. \quad (8.9)$$

Если условие стационарности выполняется через промежуток времени, гораздо меньший времени полупревращения, то подставляя уравнение (8.8) в уравнение (8.9), получим:

$$v = \frac{k_p k_i^{1/2}}{k_o^{1/2}} [M][I]^{1/2} \quad (8.10)$$

В стационарном состоянии  $k_p k_i^{1/2} k_o^{-1/2}$  является величиной постоянной и равной константе скорости реакции полимеризации  $k$ . Поэтому уравнение (1.10) можно записать следующим образом:

$$v = k[M][I]^{1/2}. \quad (8.11)$$

Из уравнения (8.11) следует, что скорость полимеризации прямо пропорциональна концентрации мономера в первой степени и концентрации инициатора в степени 0,5. Константа скорости реакции в общем случае равна

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}}, \quad (8.12)$$

где  $A$  – предэкспоненциальный множитель;  $E$  – энергия активаций;  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура.

Из уравнения (8.11) и (8.12) можно получить зависимость скорости реакции от температуры и рассчитать энергию активации процесса. Экспериментально скорость полимеризации можно оценить путем определения изменения какого-либо параметра системы: плотности, показателя преломления, вязкости, светопоглощения.

К числу наиболее точных и чувствительных методов относится измерение плотности. В ходе полимеризации многих мономеров плотность возрастает на 20–25%. На практике измеряют объем полимеризующейся системы, проводя реакцию в dilatометре и измеряя небольшие изменения объема с очень большой точностью. Таким способом устанавливают степень превращения мономера, составляющую всего несколько сотых процента.

При квазистационарном процессе среднечисловая степень полимеризации  $P_n$  полимера, образующегося в некоторый момент времени, равна отношению скорости роста цепи к сумме скоростей всех реакций ограничения роста цепи:

$$P_n = \frac{v_p}{v_0 + v_n}, \quad (8.13)$$

где  $v_p$ ,  $v_0$ ,  $v_n$  – соответственно скорости процессов роста, обрыва и передачи цепи.

При радикальной полимеризации и бимолекулярном обрыве справедливо выражение для средней степени полимеризации:

$$\frac{1}{P_n} = \frac{k_0 v}{k_p^2 [M]^2} + \frac{k_s S}{k_p [M]} + \frac{k_M}{k_p} + \frac{k_i k_0 v^2}{k_p^3 k_u [M]^3} + \frac{k_x X}{k_p [M]}, \quad (8.14)$$

где  $M$ ,  $S$ ,  $X$  – соответственно концентрации мономера, растворителя и агента передачи цепи;  $k_i$ ,  $k_p$ ,  $k_0$ ,  $k_s$ ,  $k_M$ ,  $k_i$ ,  $k_x$  – соответственно константы скорости инициирования, роста, обрыва и передачи цепи на растворитель, мономер, инициатор и агент передачи цепи;  $v$  – общая скорость полимеризации относительно константы передачи цепи на растворитель ( $k_s/k_p$ ) или агент-передатчик ( $k_x/k_p$ ), определяются по тангенсу угла наклона прямых зависимостей  $1/P_n$  от  $S/M$  или  $X/M$ .

## **8.6. Способы проведения полимеризации**

На практике наибольшее распространение получили полимеризация в массе (блочная полимеризация), полимеризация в растворе, эмульсионная полимеризация и полимеризация в твердой фазе.

**Полимеризация в массе, или блочная полимеризация**, проводится в отсутствие растворителя. По мере полимеризации увеличивается вязкость среды и затрудняется отвод тепла, вследствие чего полимеризация в различных точках системы протекает при разной температуре и полимер получается неоднородным по молекулярной массе. Полимеризацию в массе целесообразно применять в тех случаях, когда полученный блок поступает в эксплуатацию без какой-либо дополнительной обработки.

**Полимеризацию в растворе** проводят двумя способами. По первому способу для полимеризации применяют растворитель, в котором растворяются и мономер, и полимер. Получаемый раствор используют как таковой или выделяют полимер осаждением либо испарением растворителя.

По второму способу полимеризацию в растворе проводят в жидкости, в которой растворяется мономер, но не растворяется полимер. Полимер по мере образования выпадает в твердом виде и может быть отделен фильтрованием. При полимеризации в растворе легче регулировать температуру реакции, однако при этом снижается молекулярная масса полимера.

**Полимеризация в эмульсии** является наиболее распространенным способом получения полимеров. Она протекает с большой скоростью при относительно низкой температуре, что



позволяет получать полимеры с высокой молекулярной массой и низкой степенью полидисперсности.

В качестве дисперсионной среды при полимеризации в эмульсии обычно используют воду, в качестве эмульгаторов – различные мыла. Реакция полимеризации может протекать в молекулярном растворе мономера в воде, на поверхности раздела капля мономера – вода, на поверхности или внутри мицелл мыла, на поверхности или внутри образующихся полимерных частиц, набухших в мономере.

**Полимеризация в твердой фазе** протекает обычно при температурах, близких к температуре плавления или даже более низких температурах. Механизм полимеризации в твердой фазе изучен еще недостаточно.

## **Работа 1. Изучение кинетики полимеризации стирола в массе**

### **Цели работы:**

1. Определение скорости полимеризации стирола по изменению показателя преломления реакционной смеси.
2. Определение порядка реакции полимеризации по инициатору.

**Реактивы:** стирол перегнанный; перекись бензоила или динитрил азо-бис-изомасляной кислоты; петролейный эфир.

**Оборудование:** пробирки с пришлифованными пробками на 20 – 25 см<sup>3</sup> (3 шт.); термостат на 70 °С (1 шт.); часовые стекла (3 шт.); стаканы емк. 100 см<sup>3</sup> (3 шт.)

**Методика работы.** В три пробирки с пришлифованными пробками помещают по 15 мл раствора перекиси бензоила (динитрила азо-бис-изомасляной кислоты) в стироле концентрацией соответственно 0,2; 0,5 и 1% от массы мономера.

Пробирки продувают азотом в течение 5 мин и помещают в термостат с температурой 70°С. Через 10 мин после начала термостатирования из каждой пробирки стеклянной палочкой на часовое стекло отбирают несколько капель мономера для определения показателя преломления. Затем измеряют показа-

тель преломления  $n_D$ . Пользуясь табл. 6, определяют глубину превращения стирола в полистирол в данный момент времени.

Метод определения скорости полимеризации стирола по изменению показателя преломления основан на том, что чистый мономер и раствор полимера в мономере имеют разные  $n_D$ . Следовательно, измеряя  $n_D$  во времени, можно судить о степени превращения мономера в полимер, т. е. о глубине реакции на той или иной стадии процесса.

Таблица 6

***Зависимость  $n_D$  от степени превращения  
стирола в полистирол***

<i>Степень превращения стирола, %</i>	<i>Показатель преломления</i>	<i>Степень превращения стирола, %</i>	<i>Показатель преломления</i>	<i>Степень превращения стирола, %</i>	<i>Показатель преломления</i>	<i>Степень превращения стирола, %</i>	<i>Показатель преломления</i>
0	1,5420	11	1,5475	21	1,5518	31	1,5548
2	1,5429	12	1,5482	22	1,5520	32	1,5552
3	1,5435	13	1,5488	23	1,5523	33	1,5556
4	1,5441	14	1,5492	24	1,5525	34	1,5563
5	1,5446	15	1,5495	25	1,5528	35	1,5568
6	1,5451	16	1,5500	26	1,5531	36	1,5574
7	1,5455	17	1,5504	27	1,5534	37	1,5577
8	1,5461	18	1,5508	28	1,5537	38	1,5581
9	1,5465	19	1,5511	29	1,5540	39	1,5584
10	1,5468	20	1,5515	30	1,5543	40	1,5589

Для каждой концентрации инициатора при данной температуре отбирают не менее пяти проб. Время, через которое определяют выход полимера, зависит от скорости полимеризации мономера; оно выбирается с таким расчетом, чтобы степень превращения мономера в последней пробе не превышала 15%. Полученные данные вносят в табл. 7.

Таблица 7

Загрузка, г		Концентрация инициатора, % от массы мономера	Время полимеризации, мин	$n_D$ смеси	Выход полимера	
мономер	инициатор				г	%

По результатам табл. 7 для каждой концентрации инициатора строят график в координатах время полимеризации (в мин) – выход полимера (в %). Затем по конверсии мономера за определенный отрезок времени рассчитывают скорость полимеризации  $v$  [в моль/(л·с)] по формуле

$$v = \frac{x\rho \cdot 1000}{M\tau \cdot 60 \cdot 100},$$

где  $x$  – выход полимера за время  $\tau$ , %;  $\rho$  – плотность мономера, г/см<sup>3</sup>;  $M$  – масса 1 моля мономера, г/моль;  $\tau$  – время полимеризации, мин;  $x\rho \cdot 1000$  – выход полимера при полимеризации 1 л мономера.

Концентрацию инициатора (в моль/л) находят по формуле

$$[I] = \frac{g \cdot 1000}{V \cdot M_i},$$

где  $g$  – навеска инициатора, г;  $M_i$  – молекулярная масса инициатора;  $V$  – объем загрузки (15 мл).

Затем находят логарифмы скоростей полимеризации и концентрации инициатора. Результаты расчетов вносят в табл. 8.

Таблица 8

Концентрация инициатора		Время полимеризации, мин	Выход полимера, %	Скорость полимеризации, моль/(л·с)	$g(v)$	$\lg I$
%	моль/л					

По полученным данным строят график в координатах  $\lg [И] - \lg v$ . Вычисляют тангенс угла наклона  $\operatorname{tg} \alpha$  полученной прямой, который численно равен порядку реакции по инициатору.

Как следует из уравнения, скорость реакции:

$$v = k[И]^{1/2}$$
$$\lg v = \lg k + 0.5 \lg [И],$$

где  $[И]$  – концентрация инициатора.

## 9. Ионная полимеризация

Ионная полимеризация протекает под воздействием возбудителей (катализаторов), имеющих ионную природу.

В зависимости от знака заряда на конце растущей цепи ионную полимеризацию подразделяют на анионную, протекающую под влиянием возбудителей основного характера, и катонную, вызываемую кислотными агентами. Активные центры при ионной полимеризации обычно имеют структуру ионных пар, компоненты которых называются растущим ионом ( $R^+$  или  $R^-$ ) и противоионом ( $A^-$  или  $B^+$ ). Реакционная способность активных центров при ионной полимеризации, в отличие от радикальной полимеризации, в большей степени зависит от свойств реакционной среды.

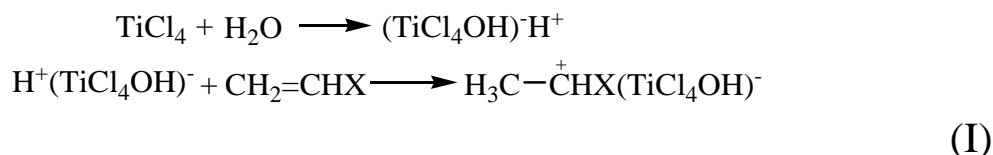
### 9.1. Катионная полимеризация

Катионная полимеризация вызывается веществами, являющимися акцепторами электронов. Это кислоты ( $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $HClO_4$ ,  $HBr$  и др.), галогениды металлов (катализаторы Фриделя – Крафтса) общей формулы  $MeX_n$ , где  $Me$  – металл,  $X$  – галоген ( $BF_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $SnCl_4$ ,  $TiCl_4$ ,  $ZnCl_2$ ,  $SbCl_3$ ), галогены ( $I_2$ ,  $ICl$ ) и др.

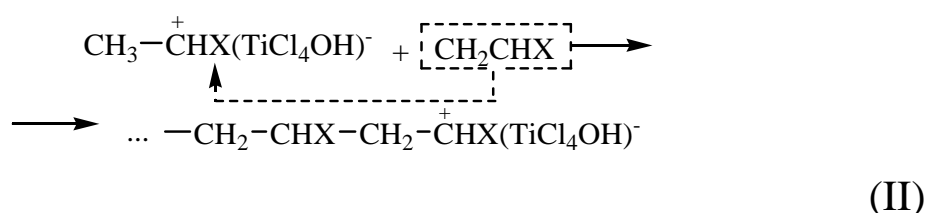
Катализаторы Фриделя – Крафтса используют при низких температурах для получения продуктов высокой молекулярной массы. Эти катализаторы требуют присутствия *сокатализатора*, который действует как донор протона. Сокатализаторами могут

быть вещества, легко отдающие протоны (вода, галогенводороды, спирты и др.).

Образование реакционных центров протекает по схеме

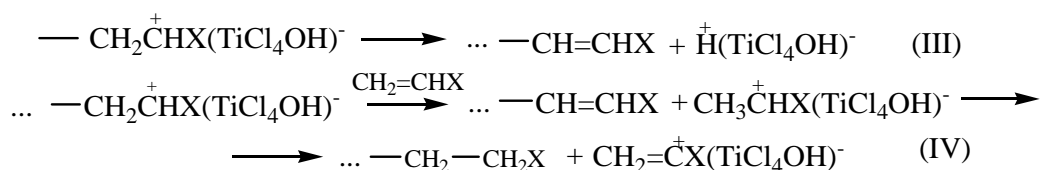


Дальнейший рост цепи происходит путем последовательного присоединения молекул мономера к ионной паре, состоящей из иона карбония и противоиона:



В ионной полимеризации отсутствует бимолекулярный обрыв цепи.

Обрыв цепи происходит в результате передачи цепи от растущего иона карбония противоиону с регенерацией каталитического комплекса (III) или через мономер (IV), причём возможна передача цепи путем перехода к мономеру комплекса катализатор – сокатализатор (в молекуле полимера получается ненасыщенная связь) либо путем отрыва гидрид-иона от мономера:



Скорость катионной полимеризации и молекулярная масса продукта зависят от типа реакционной системы (природы катализатора, растворителя, мономера). Высокие значения скорости достигаются при малых концентрациях катализатора ( $10^{-3}$ – $10^{-5}$  моль/моль мономера).

Обычно при катионной полимеризации длина цепи определяется протеканием реакций передачи цепи на полярные

примеси, присутствующие в системе. Поэтому среднечисловая степень полимеризации в данный момент времени выражается уравнением

$$\frac{1}{\overline{P}_n} = \frac{1}{\overline{P}_0} + \frac{k_x x}{k_p M},$$

где  $\overline{P}_0$  – степень полимеризации, определяемая концентрацией катализатора  $\overline{P}_0 = \Delta M / c_{кат}$ ;

$k_x$  – константа скорости передачи цепи на примесь;

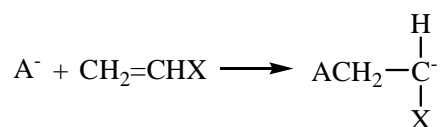
$x$  – концентрация примеси;

$k_p$  – константа скорости роста цепи;  $M$  – концентрация мономера.

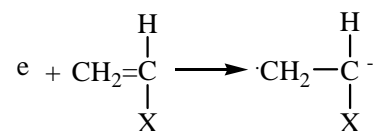
## 9.2. Анионная полимеризация

Для инициирования анионной полимеризации применяют основные катализаторы: щелочные металлы и производные металлов I и II групп (алкилы, алкоголяты, амиды и др.).

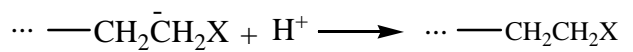
Реакция инициирования состоит в присоединении к мономеру свободного иона с образованием карбаниона



либо в переносе на мономер электрона с некоторого донора (металла) с образованием анион-радикала:



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



Анионные активные центры более устойчивы, чем катионные, поэтому при анионной полимеризации удастся получить продукт весьма высокой молекулярной массы.

В некоторых случаях, например при использовании натрий-нафталинового комплекса для полимеризации стирола и  $\alpha$ -метилстирола, за счет переноса электрона к молекуле мономера образуются чрезвычайно устойчивые ион-радикалы, способные вести анионную полимеризацию без обрыва цепи. Если реакционная система тщательно очищена от полярных примесей, то протекает «живая» полимеризация, когда молекулярная масса продукта прямо пропорциональна конверсии мономера и не зависит от температуры (в некотором интервале). Молекулярно-массовое распределение (ММР) полученных по этому механизму продуктов чрезвычайно узкое ( $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1,05 \div 1,10$ ) и приближается к биополимерам.

К ионному типу часто относят металлоорганические катализаторы на основе переходных металлов (координационно-ионного типа). Эти катализаторы обычно образуются при взаимодействии органических соединений металлов I–III групп периодической системы с солями переходных металлов IV–VIII групп (так называемые катализаторы Циглера–Натта). Чаще всего в промышленности используют алюминийалкилы (триэтилалюминий) в сочетании с галогенидами титана ( $\text{TiCl}_4$  или  $\text{TiCl}_3$ ).

При смешении компонентов катализатора Циглера – Натта протекает ряд химических реакций, в результате которых происходят алкилирование соединения переходного металла и его восстановление.

Эти катализаторы способны полимеризовать этилен при небольших давлениях. При полимеризации замещенных виниловых мономеров (пропилена, стирола и др.) на этих катализаторах образуются полимеры стереорегулярной структуры. Отсюда название этого типа катализаторов – стереоспецифические.

За последние годы открыто множество других стереоспецифических катализаторов анионного, катионного и даже свободно-радикального типа. Однако ценность для промышленности сохраняют катализаторы Циглера – Натта.

## Работа 2. Катионная полимеризация стирола

**Цель работы:** проведение полимеризации стирола в присутствии четыреххлористого титана.

**Реактивы:** стирол; метиловый спирт; четыреххлористый титан; охлаждающая смесь; дихлорэтан, тщательно осушенный.

**Оборудование:** трехгорлая колба емк. 350 мл (1 шт.); мешалка с затвором (1 шт.); капельная воронка (1 шт.); термометр (1 шт.); пипетка на 2 мл (1 шт.); баня для охлаждающей смеси (1 шт.).

**Методика работы.** Тщательно высушенную трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром и капельной воронкой, продувают инертным газом (азотом) в течение 3–6 мин. Все операции проводить в условиях, исключающих попадание влаги. Затем в колбу наливают 140 мл дихлорэтана и охлаждают до 0°C в бане с охлаждающей смесью. Сухой пипеткой вводят 2 мл четыреххлористого титана и из капельной воронки по каплям добавляют стирол (7 мл). Мономер вводят в течение 30–40 мин, при этом следят, чтобы температура не превышала 0°C. После введения мономера смесь перемешивают еще 30 мин и затем наливают 150–180 мл метилового спирта (для разложения реакционной смеси). Выделившийся полимер отделяют, промывают метиловым спиртом и высушивают.

### Задания.

1. Рассчитать выход полимера и степень конверсии.
2. Определить расход катализатора (в г/г полимера).

## 10. Сополимеризация

Если в реакции полимеризации участвуют два и более мономера, различных по природе, то процесс называют сополимеризацией, а продукты реакции сополимерами.

Как было отмечено выше, различают три вида сополимеров: *статические* (простые), *привитые* и *блоксополимеры*.

В общем виде схема синтеза статического сополимера может быть изображена так:





В этом случае звенья мономеров распределяются в макромолекулах статически, т. е. без определенного порядка чередования, а среднее их соотношение равно соотношению мономеров в смеси.

Это возможно, если мономеры обладают близкой или одинаковой реакционной способностью по отношению к инициаторам и катализаторам.

Если мономеры обладают различной реакционной способностью, рост может протекать по нескольким путям и с различной скоростью. В этом случае концентрации мономеров и состав сополимера в процессе полимеризации будут изменяться.

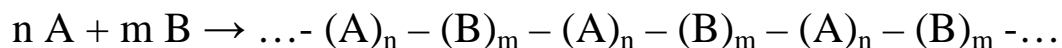
Реакции статической сополимеризации могут протекать как по радикальному, так и по ионному механизму.

Сополимеризация позволяет широко варьировать свойства получаемых полимеров, которые изменяются не только в зависимости от природы мономеров, но и от их соотношения, механизма сополимеризации, температуры, способа практического получения, метода инициирования реакции.

Простую сополимеризацию широко используют при получении синтетических каучуков и эмульсий на их основе (бутадиен-стирольного СКС, бутадиен-нитрильного СКН) и синтетических волокон, например полиакрилонитрильных.

Блоксополимерами называют такие синтетические высокомолекулярные соединения, в макромолекулах которых имеет место упорядоченное чередование в макроцепи отдельных звеньев мономеров.

Строение блоксополимеров в общем виде можно представить схемой:



Синтезировать блоксополимеры можно несколькими способами:

1. Механической или термической деструкцией полимерных цепей двух и более полимеров.

2. Механической или термической деструкцией полимерных цепей одного полимера в присутствии мономера другого строения.

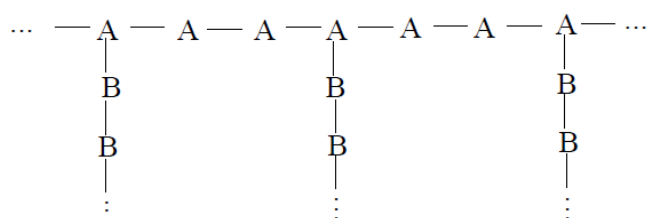
3. Взаимодействием сравнительно низкомолекулярных соединений (олигомеров), на концах макромолекул которых находятся реакционноспособные функциональные группы.

Процесс синтеза блоксополимеров протекает по радикальному или ступенчатому механизму.

При механической (вальцевание, размол, перетирание) и термической (нагревание в отсутствие кислорода) деструкции макромолекулы сравнительно легко разрываются, образуя макрорадикалы. Последние взаимодействуют с макрорадикалами другого строения, образуя макромолекулы блоксополимера.

Таким путем могут быть синтезированы ВМС, которые не удастся получить обычными методами, например сополимеры природных ВМС (целлюлозы, крахмала) с синтетическими полимерами (полиакрилонитрилом, полистиролом).

*Привитые сополимеры* содержат в основной цепи один тип элементарных звеньев, а в боковой цепи . некоторое количество звеньев другого состава. Строение их может быть изображено схемой:



где А – элементарные звенья основной цепи;

В – элементарные звенья боковой цепи.

Привитые сополимеры получают при совместной полимеризации полимера и мономера. При этом могут быть реализованы два пути синтеза привитых сополимеров:

1. Прививка мономера или макрорадикала на полимер.

В данном случае полимеры получают путем образования активных центров не на концах цепи, как обычно, а в отдельных

звеньях полимера. К этим активным центрам присоединяются в виде боковой цепи мономер или полимерный радикал.

2. Полимеризация мономера с образованием боковых полимерных цепей.

Получение разветвленной цепи полимера достигается путем растворения полимера в мономере и добавления к раствору инициатора. Радикалы, возникающие при распаде инициатора, реагируют не только с мономером, но и с водородом полимера, образуя макрорадикалы с холостым электроном не на конце, а в центре макроцепи. Этот макрорадикал активирует полимеризацию второго мономера, который присоединяется к нему, образуя боковые цепи.

Недостаток способа в том, что получается не чистый привитой сополимер, а его смесь с исходным полимером и полимером, образующимся в результате полимеризации мономера. Чтобы получить привитой сополимер в чистом виде, следует подобрать условия, исключаяющие протекание реакции гомополимеризации.

### **Работа 3. Определение констант сополимеризации стирола с метакриловой кислотой**

**Цель работы:** определение констант радикальной сополимеризации стирола с метакриловой кислотой по методу Майо – Льюиса.

**Реактивы:** стирол свежеперегнанный; соляная кислота, 5%-ный раствор; метакриловая кислота свежеперегнанная; петролейный эфир; диметилформамид; динитрил азо-бис-изомасляной кислоты свежеперекристаллизованный; азот или аргон.

**Оборудование:** ампулы или пробирки с пришлифованными пробками (3 шт.), часовое стекло или чашки Петри (3 шт.), пипетки на 10 мл (2 шт.), колбы конические (3 шт.), стаканы химические емк. 100 мл (3 шт.), термостат (1 шт.), стеклянные палочки (3 шт.), вакуум-сушильный шкаф (1 шт.).

**Методика работы.** В три тщательно вымытые и высушенные ампулы помещают по 0,015 г [0,3% (масс.)] инициатора – динитрила азо-бис-изомасляной кислоты и наливают по 5 мл смеси стирола и метакриловой кислоты (МАК) следующих мольных составов: 4/1, 1/1, 1/4. Смеси перемешивают до раство-

рения инициатора, затем ампулы продувают инертным газом (азотом или аргоном), запаивают или тщательно закрывают стеклянными пробками и помещают в термостат с температурой  $60 \pm 0,5^\circ\text{C}$ . Сополимеризацию проводят до конверсии 5–10%, которую определяют визуально по вязкости системы (реакцию проводят до сиропообразного состояния или появления белого осадка в третьей ампуле). Затем ампулы быстро охлаждают до комнатной температуры, вскрывают и содержимое медленно выливают при перемешивании в стакан с осадителем (5%-ный раствор  $\text{HCl}$ ). Пустую ампулу споласкивают небольшим количеством осадителя, который также выливают в стакан с осажденным полимером.

Осадок полимера декантируют, тщательно промывают водой, затем петролейным эфиром и сушат на предварительно взвешенном часовом стекле в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы.

Содержание кислоты в сополимере определяют титрованием растворов сополимеров в диметилформамиде 0,1 н. спиртовым раствором  $\text{KOH}$ .

#### *Определение содержания карбоксильных групп и кислотного числа*

Содержание карбоксильных групп и кислотное число определяют титрованием растворенной навески исследуемого полимера щелочью. В зависимости от применяемого растворителя и растворимости полимера используют спиртовой или водный раствор щелочи. В качестве растворителя можно применять спирт, спирто-бензольную или спирто-эфирную смесь (1 : 1), ацетон, диоксан и др.

Две навески исследуемого полимера (0,3–1,0 г), взвешенного с точностью до 0,0002 г, смешивают с 15–30 мл растворителя и после растворения оттитровывают 0,1 н. раствором щелочи в присутствии фенолфталеина до появления розовой окраски. Из анализа результатов двух проб принимают среднее значение. Параллельно ставят контрольный опыт.

Содержание карбоксильных групп  $x$  (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2)f \cdot 0.0045 \cdot 100}{g},$$

где  $V_1$  – объем 0,1 н. раствора щелочи, израсходованного на титрование анализируемой пробы, мл;  $V_2$  – объем 0,1 н. раствора щелочи, израсходованного на титрование контрольной пробы, мл;  $f$  – поправочный коэффициент 0,1 н. раствора щелочи; 0,0045 – количество  $\text{COOH}$ -групп, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора щелочи, г;  $g$  – навеска вещества, г.

Кислотное число характеризуется числом мг  $\text{KOH}$ , необходимым для нейтрализации карбоксильных групп, содержащихся в 1 г анализируемого полимера.

Кислотное число (к. ч.) рассчитывают по формуле

$$\text{к.ч.} = \frac{(V_1 - V_2)f \cdot 0.00561 \cdot 1000}{g},$$

где 0,00561 – титр 0,1 н. раствора  $\text{KOH}$ , г/мл.

Состав сополимера [в % (мол.)] находят по формулам:

$$m_1 = \frac{\frac{x_1 / A_1}{\frac{x_1}{A_1} + \frac{x_2}{A_2}}} \cdot 100; \quad m_2 = \frac{\frac{x_2 / A_2}{\frac{x_1}{A_1} + \frac{x_2}{A_2}}},$$

где  $x_1$  и  $x_2$  – содержание мономеров  $M_1$  и  $M_2$ , % (масс);  $m_1$  и  $m_2$  – содержание мономеров  $M_1$  и  $M_2$ , % (мол.);  $A_1$  и  $A_2$  – молекулярные массы мономеров  $M_1$  и  $M_2$ .

Полученные данные сводят в табл. 9.

Таблица 9

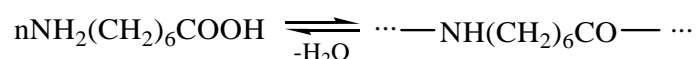
№ опыта	Состав исходной смеси			Выход сополимера		Состав сополимера, % (мол.)	
	$M_1/M_2$ , моль	% (мол.)		г	%	$[m_1]$	$[m_2]$
		$[M_1]$	$[M_2]$				

Зная долю каждого мономера в исходной смеси и состав сополимера для трех соотношений компонентов, рассчитывают константы сополимеризации по методу Майо – Льюиса. По полученным значениям констант сополимеризации делают вывод об активности сомономеров при сополимеризации. Вычисляют произведение  $r_1 r_2$  и оценивают эффект чередования звеньев мономеров в сополимере.

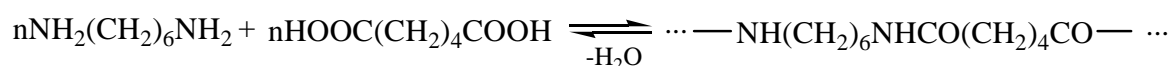
Константы сополимеризации можно рассчитать и по методу Файнмауа – Росса.

## 11. Поликонденсация

*Поликонденсация* – процесс получения высокомолекулярных соединений, при котором образование макромолекул сопровождается выделением низкомолекулярных веществ. При поликонденсации элементарный состав полимера не совпадает с элементарным составом исходных веществ. Поликонденсация характерна для соединений, содержащих в своем составе функциональные группы. Различают *гомополиконденсацию*, в которой участвуют однородные молекулы, содержащие две различные функциональные группы



и *гетерополиконденсацию*, в которой участвуют разнородные молекулы, например



Бифункциональность (или полифункциональность) исходных мономеров является обязательным условием получения высокомолекулярных продуктов.

Реакции поликонденсации, как и все реакции конденсации, большей частью являются равновесными. Их можно осуществлять в условиях, близких к равновесным (*равновесная поликонденсация*) или когда равновесие сдвинуто в сторону

образования полимера (*неравновесная* поликонденсация). При проведении неравновесной поликонденсации подбирают такие реагенты и такие условия, чтобы реакция протекала далеко от равновесия, т. е. отсутствовали деструкция полимера низкомолекулярными продуктами, обменные реакции и т. п.

Этого достигают проведением процесса при таких низких температурах, при которых обменные реакции замедлены, а исходные вещества достаточно реакционноспособны, чтобы в этих условиях образовывать полимер, а также получением полимера такого химического строения, который не способен к гидролизу и иным деструктивным превращениям при взаимодействии с низкомолекулярным продуктом поликонденсации и с исходными веществами.

Для синтеза полимеров поликонденсацией можно использовать различные химические реакции, например этерификацию, амидирование, замещение и др.

Для максимального превращения исходных веществ в полимер из системы необходимо удалять низкомолекулярный продукт реакции. С этой целью поликонденсацию проводят при повышенных температурах (обычно в токе инертного газа), причем на заключительной стадии процесс проводят в вакууме.

Смещение равновесия путем удаления из сферы реакции низкомолекулярного соединения способствует получению полимера с большей молекулярной массой.

В некоторых случаях при взаимодействии функциональных групп параллельно поликонденсации может протекать реакция образования циклов. Направление реакции, т. е. возможность протекания циклизации или линейной поликонденсации, определяется в основном строением исходного бифункционального вещества и условиями проведения реакции. Циклизация является основным направлением реакции в тех случаях, когда могут образоваться ненапряженные пяти- и шестичленные циклы (например, при циклизации аминomásляной, аминовалериановой, оксимасляной кислот). Если при внутримолекулярном взаимодействии должны образоваться восьми-, девяти-, десятичленные циклы, то возникновения циклов не происходит и продуктами реакции являются только линейные полимеры.

## **11.1. Влияние различных факторов на процесс протекания поликонденсации**

**Влияние концентрации мономера.** Поликонденсация протекает по ступенчатому механизму. Сначала взаимодействуют молекулы мономеров, образуя димеры. Последние взаимодействуют друг с другом и с мономером, образуя тримеры и тетрамеры и т. д. Молекулярная масса увеличивается медленно, одновременно исчерпываются функциональные группы.

Скорость реакции определяется скоростью исчерпывания функциональных групп. Молекулярная масса полимера зависит от степени исчерпывания функциональных групп и в большей степени от эквивалентности этих групп. Большие значения молекулярной массы можно получить только при степени превращения функциональных групп  $p > 0,98$ . Отсюда вытекает, что в большинстве случаев поликонденсацию нужно вести периодическим способом до предельной степени превращения.

Поскольку скорость реакции пропорциональна концентрации функциональных групп, то в конце процесса скорость очень низка.

**Влияние температуры.** Зависимость константы скорости реакции от температуры описывается уравнением Аррениуса

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}}. \quad (11.1)$$

Соотношение скоростей реакций циклизации и поликонденсации определяет соотношение выходов циклического соединения и линейного полимера

$$\frac{w_{\text{ц}}}{w_{\text{п}}} = \frac{k_{\text{ц}}[B]}{k_{\text{п}}[B]} = \frac{k'_{\text{ц}}}{k'_{\text{п}}}, \quad (11.2)$$

где  $w_{\text{ц}}$  – скорость циклизации;  $w_{\text{п}}$  – скорость поликонденсации;  $k_{\text{ц}}$  – эффективная константа скорости циклизации;  $k'_{\text{п}}$  – эффективная константа скорости поликонденсации (в значение эффективной константы входит концентрация катализатора);



[B] – концентрация бифункционального соединения с различными функциональными группами.

Следовательно, соотношение скоростей образования циклов и линейного полимера будет определяться значениями констант скорости.

Обозначив отношение  $k'_ц/k'_п$  через  $L$  и подставив значения  $k$  и  $k'_п$  [см. уравнение (11.1)] в уравнение (11.2), получим:

$$L_1 = \frac{A'_ц}{A'_п} e^{\frac{E_n - E_ц}{RT}} \quad (11.3)$$

Для любой другой температуры ( $T_2$ )

$$L_2 = \frac{A''_ц}{A''_п} e^{\frac{E_n - E_ц}{RT_2}} \quad (11.4)$$

Соотношение  $L_2/L_1$  определяет относительное изменение выхода циклического соединения при изменении температуры от  $T_1$  до  $T_2$ :

$$\frac{L_2}{L_1} = e^{\frac{E_n - E_ц}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} \quad (11.5)$$

Поскольку предэкспоненциальные множители слабо зависят от температуры, можно их сократить. Тогда направление реакции будет зависеть от значения энергии активации.

Когда энергии активации реакций циклизации и поликонденсации равны, т. е.  $E_ц = E_п$ , отношение  $L_2/L_1=1$ , и, следовательно, в этом случае изменение температуры не влияет на направление реакции.

## 11.2. Механизм поликонденсации

При рассмотрении механизма поликонденсации обычно принимают, что реакционная способность функциональных групп не зависит от размера молекул и вязкости реакционной среды. Эти допущения проверены экспериментально. Принятие этих допущений позволяет при расчете скорости процесса пользоваться единой константой скорости реакции и вместо концентрации молекул использовать концентрации функциональных групп. Так, кинетику полиэтерификации экспериментально изучают путем титрования непрореагировавших карбоксильных групп основанием. Скорость поликонденсации тогда можно выразить в виде скорости исчезновения карбоксильных групп.

Скорость линейной поликонденсации измеряется скоростью изменения концентрации одной из функциональных групп ( $c_a$ ) или ( $c_b$ ):

$$-\frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_B}{dt} = k_i c_{\text{кат}} c_A c_B = k c_A c_B, \quad (11.6)$$

где  $c_{\text{кат}}$  – концентрация катализатора, считающаяся постоянной в течение всего процесса, и  $k = k_i c_{\text{кат}}$  – эффективная константа скорости.

Принимая, что  $c_a \approx c_b = c$ , получим:

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2 \quad (11.7)$$

Интегрируя это уравнение и подставляя  $c = c_p(1-p)$ , где  $p$  – степень завершенности реакции по истощению функциональных групп, получаем:

$$c_0 kt = \frac{1}{1-p} - \text{const} \quad (11.8)$$

Катализаторами поликонденсации служат те же соединения, которые катализируют аналогичные реакции моnofункциональных веществ. Например, в качестве

катализаторов полиэтерификации используют минеральные кислоты, сульфокислоты, кислые соли и т. д.

Средняя степень поликонденсации образующегося полимера  $\overline{P}_n$  выражается формулой

$$\overline{P}_n = \frac{c_0}{c} = \frac{1}{1-p} = \text{const} + kc_0t, \quad (11.9)$$

где  $c_0$  – начальная концентрация функциональных групп.

Как видно из уравнения (11.9),  $\overline{P}_n$  линейно возрастает во времени. Однако при  $p > 0,99$  наблюдается отклонение от линейной зависимости.

Высокомолекулярные продукты могут быть получены только при степенях превращения  $p > 0,95$ . При меньших конверсиях образуются лишь олигомерные соединения.

Теоретически при линейной поликонденсации предельное значение степени поликонденсации может быть бесконечно велико, так как макромолекулы могут соединяться друг с другом. Однако практически достичь степени поликонденсации порядка  $\overline{P}_n \approx 10^3$  очень трудно. Одна из причин этого – неравенство концентраций функциональных групп в исходной смеси. В этом случае предельное значение степени поликонденсации при  $p=1$  выражается

$$\overline{P}_n = \frac{1+r}{1-r}, \quad (11.10)$$

где  $r = C_{A0}/C_{B0}$  – отношение исходных концентраций функциональных групп.

На самом деле  $p$  никогда не достигает 1 и предельное значение

$$\overline{P}_n = \frac{1+r}{1+r-2rp} \quad (11.11)$$

Для получения продуктов высокой молекулярной массы состав смеси должен быть весьма близок к

стехиометрическому, например: для  $r = 0,91 \overline{P}_n = 10$ ; для  $r = 0,99 \overline{P}_n = 100$ . Только при  $r = 0,999 \overline{P}_n = 1000$ . Расчет сделан для  $p = 1$ , на практике предельное значение  $\overline{P}_n$  ниже.

### **11.3. Факторы, влияющие на молекулярную массу полимера**

Наиболее удобным методом соблюдения эквивалентности функциональных групп является использование бифункциональных соединений, содержащих разные функциональные группы (типа  $a-A-v$ , например, окси- или аминокислот) или стехиометрических комплексов исходных веществ (например, солей диаминов и дикарбоновых кислот). Тогда стехиометрический состав поддерживается автоматически. Причина отклонения от эквивалентности может также заключаться в присутствии монофункциональных соединений, которые обрывают цепь, так как при присоединении монофункционального соединения на одном конце растущей цепи оказывается нереакционно-способный радикал.

Их влияние на молекулярную массу продуктов поликонденсации аналогично влиянию избытка одного из компонентов в исходной смеси. Монофункциональные соединения могут образовываться в реакционной системе в результате побочных реакций. Часто небольшие количества монофункциональных соединений специально вводятся в реакционную смесь для регулирования молекулярной массы полимеров и придания стабильности продукту (на концах цепи будут функциональные группы одного типа). В таком случае их называют стабилизаторы молекулярной массы.

Другой причиной, ограничивающей молекулярную массу при линейной поликонденсации, является равновесный характер реакции и выделение низкомолекулярного вещества (например, воды), способного реагировать с уже образовавшимися макромолекулами, вызывая их деструкцию. Зависимость предельной степени поликонденсации от концентрации низкомолекулярного вещества выражается уравнением поликонденсационного равновесия

$$\overline{P}_n = \sqrt{\frac{K}{n_a}}, \quad (11.12)$$

где  $K$  – константа поликонденсационного равновесия.

Если все связи в продукте поликонденсации равноценны и константа равновесия при их образовании постоянна, то

$$K = \frac{n_2 \cdot n_a}{n_1 \cdot n_1} = \frac{n_3 n_a}{n_2 n_1} = \dots = \frac{n_n n_a}{n_{n-1} n_1}, \quad (11.13)$$

где  $n_1, n_2, \dots, n_n$  и  $n_a$  – мольные доли мономера, димера, ...,  $n$ -мера и низкомолекулярного вещества в смеси.

Из уравнения следует, что для достижения достаточно высоких значений молекулярной массы необходимо тщательное удаление низкомолекулярного вещества. Например, для получения полиэфиров с  $\overline{P}_n = 100$  ( $K = 4,9$  при  $280^\circ\text{C}$ ) допустимое содержание воды не должно превышать тысячных долей процента.

#### **11.4. Молекулярно-массовое распределение**

При линейной поликонденсации получают продукты, неоднородные по молекулярной массе. Статистическое рассмотрение распределения основано на расчете вероятности существования полимерных молекул, содержащих  $x$  структурных единиц. Эта вероятность эквивалентна величине  $p^{x-1}(1-p)$ , где  $p$  – степень завершенности реакции. Если  $N_x$  – числовая доля молекул с длиной  $x$ , то числовое распределение по степени полимеризации можно записать

$$N_x = N p^{x-1} (1-p), \quad (11.13a)$$

где  $N$  – общее число полимерных молекул.

Массовая доля молекул с длиной  $x$  звеньев равна

$$\omega_x = x N_x / N; \quad N = N_0 (1-p),$$

где  $N_0$  – общее число звеньев в исходной системе.

Подставляя эти уравнения в выражение (11.13), получим:

$$\omega_x = xp^{x-1}(1-p)^2, \quad (11.14)$$

где  $\omega_x$  – массовая доля фракции со степенью полимеризации  $x$ ,  $p$  – степень завершенности реакции, равная отношению числа прореагировавших функциональных групп к их начальному числу.

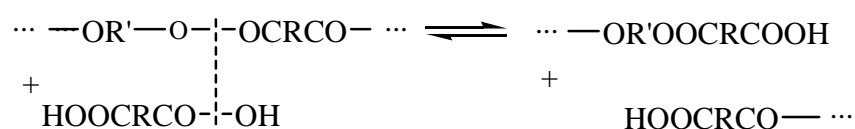
Средние степени поликонденсации равны

$$\overline{P}_n = \frac{1}{1-p}; \quad \overline{P}_w = \frac{1+p}{1-p}; \quad \overline{P}_w/\overline{P}_n = 1+p.$$

## 11.5. Обменные реакции

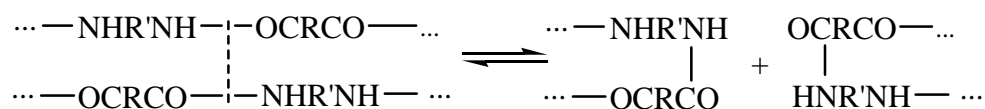
В ходе равновесной поликонденсации в некоторых системах происходит взаимодействие концевых функциональных групп с функциональными группами внутри полимерной цепи. Такие процессы имеют место и в тех случаях, когда образующиеся новые группы (амидные, сложноэфирные) способны реагировать с функциональными группами исходных веществ.

Исходные вещества реагируют с макромолекулами не только с образованием полимера более высокой молекулярной массы, но и разрушают уже образовавшиеся макромолекулярные цепи, превращая их в более короткие. Так, при действии дикарбоновой кислоты на сложноэфирную связь полиэфира происходит реакция ацидолиза:



В результате реакции из одной макромолекулы образуются две, но более короткие. Аналогичная картина наблюдается при алкоголизе и аминализе. При реакциях ацидолиза, алкоголиза и аминализа общее число связей не изменяется, изменяется только молекулярная масса.

Макромолекулы могут реагировать друг с другом, образуя амидные или сложноэфирные связи. В случае взаимодействия макромолекул полиамида происходит реакция переамидирования:



При взаимодействии макромолекул полиэфира протекает реакция переэтерификации.

Реакции переамидирования и переэтерификации являются реакциями межцепного обмена.

В результате реакций алкоголиза, ацидолиза, аминолиза и реакций межцепного обмена молекулярно-массовое распределение будет наиболее вероятным, т. е. таким же, как и при обычной поликонденсации.

## 11.6. Способы проведения поликонденсации

Поликонденсацию проводят в расплаве, в растворе, на границе раздела фаз («межфазная поликонденсация»), а также в твердой фазе.

Поликонденсацию в расплаве проводят в отсутствие растворителя или разбавителя; при этом образующийся полимер находится в расплавленном состоянии.

Процесс проводят обычно при 200–400 °С. Во избежание окисления мономеров и термоокислительной деструкции полимера поликонденсацию вначале проводят в токе инертного газа, а затем для удаления побочных продуктов реакции – под вакуумом. Достоинствами способа поликонденсации в расплаве являются возможность применения мономеров с пониженной реакционной способностью, высокий выход полимера и его высокая степень чистоты, сравнительная простота технологической схемы и возможность непосредственного использования полученного расплава полимера для формования волокон и пленок.

К недостаткам метода поликонденсации в расплаве относятся необходимость использования термически устойчивых мономеров

ров, длительность процесса и необходимость его проведения при высоких температурах.

При поликонденсации *в растворе* мономеры находятся в растворенном состоянии. Преимуществом способа поликонденсации в растворе является возможность осуществления процесса в относительно мягких условиях, что особенно существенно при синтезе высокоплавких полимеров, когда высокая температура реакции в расплаве может вызвать деструкцию мономеров и полимера.

Кроме того, при поликонденсации в растворе обеспечивается хорошая теплопередача и облегчается вывод из сферы реакции низкомолекулярного продукта.

Полученные в результате поликонденсации растворы полимеров можно непосредственно использовать для изготовления волокон и пленок.

*Межфазная поликонденсация (поликонденсация на границе раздела фаз)* протекает на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей или жидкости и газа. Межфазная поликонденсация – гетерогенный необратимый процесс, скорость которого лимитируется скоростью диффузии реагентов к поверхности раздела фаз. Наиболее подробно изучена поликонденсация на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей. Для проведения поликонденсации исходные реагенты растворяют отдельно в двух несмешивающихся жидкостях (фазах). При контакте приготовленных растворов на границе раздела фаз мгновенно образуется полимер. Для более полного контакта реагирующих соединений фазы обычно перемешивают. При синтезе, например, полиамидов или полиуретанов на границе раздела фаз образуется тонкая полимерная пленка, при удалении которой немедленно образуется новая пленка. Таким образом, полимер может непрерывно удаляться из зоны реакции и процесс можно вести до полного исчерпания мономеров.

Для проведения межфазной поликонденсации наиболее целесообразно использовать мономеры с высокой реакционной способностью (дихлорангидриды дикарбоновых кислот, диамины и бисфенолы), так как время контакта реагентов при этом уменьшается. Кроме того, высокая реакционная способность моно-



меров позволяет осуществлять межфазную поликонденсацию при низких температурах, при которых побочные реакции практически не протекают. При межфазной поликонденсации допустимо наличие в мономерах инертных примесей.

Межфазную поликонденсацию обычно проводят при комнатной температуре. Повышение температуры реакции, как правило, приводит к уменьшению выхода и молекулярной массы образующегося полимера. Механизм межфазной поликонденсации недостаточно изучен (поэтому условия ее проведения определяются эмпирическим путем). Преимущества этого процесса – высокие скорости и низкие температуры реакции. Кроме того, не требуется высокая степень очистки реагентов (при низких температурах побочные реакции не столь важны), стехиометрический состав поддерживается автоматически.

Применение межфазной поликонденсации в промышленности ограничено необходимостью использовать дорогостоящие мономеры с высокой реакционной способностью (например, дихлорангидриды дикарбоновых кислот), большими объемами фаз и затратами на регенерацию растворителя. Этот метод целесообразно использовать для получения продуктов, синтез которых другими методами затруднен, например, из термически нестойких мономеров, высокоплавких полимеров, для получения высокодисперсных полимерных порошков.

Поликонденсация *в твердой фазе* протекает с высокой скоростью вблизи температуры плавления мономеров, причем скорость реакции резко возрастает по мере приближения к температуре плавления.

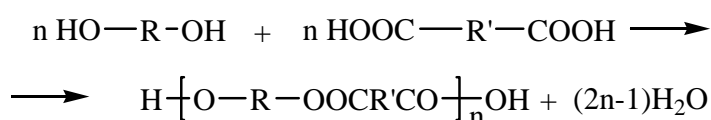
Обычно поликонденсацию в твердой фазе проводят при нагревании в определенных условиях (часто с применением вакуума и водоотнимающих средств) порошкообразного линейного полимера или специально приготовленной из него пленки.

Проведение поликонденсации в твердой фазе имеет большое значение для синтеза полимеров из мономеров, разлагающихся при температуре плавления.

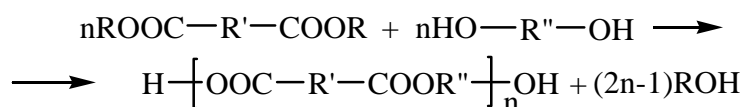
## 12. Получение сложных полиэфиров

### 12.1. Линейные полиэфиры

Полиэфиры получают при взаимодействии дикарбоновых кислот с двухатомными спиртами (гликолями):



Одним из способов получения полиэфиров является реакция переэтерификации:



При эквимольном соотношении исходных мономеров образующиеся полиэфиры содержат и карбоксильные, и гидроксильные концевые группы. При избытке одного из исходных компонентов получают полиэфиры либо с карбоксильными, либо с гидроксильными концевыми группами.

Синтез полиэфиров из гликолей и дикарбоновых кислот проводится главным образом в расплаве исходных веществ при довольно высоких температурах (170–250 °С). Полиэтерификацию можно вести и в растворе высококипящего растворителя, а также методом межфазной поликонденсации.

#### Работа 4. Поликонденсация адипиновой кислоты и диэтиленгликоля

**Цели работы:** 1. Изучение кинетики линейной поликонденсации диэтиленгликоля и адипиновой кислоты.

2. Определение энергии активации поликонденсации и влияния катализатора

**Реактивы:** диэтиленгликоль; адипиновая кислота; *n*-толуолсульфокислота (катализатор); хлороформ; спирт (этиловый, метиловый); фенолфталеин; едкое кали спиртовой раствор.

**Оборудование:** четырехгорлая колба на 100 мл с механической мешалкой (1 шт.); трубка для ввода инертного газа (1 шт.); термометр на 200°C (1 шт.); обратный холодильник (1 шт.); электрическая плитка; химические стаканы для титрования на 100 мл (1 шт.); резиновая груша со стеклянным капилляром длиной 20 см и внутренним диаметром 6–8 мм.

**Методика работы.** В реакционную колбу (рис. 27) помещают 9,5 мл (0,1 моля) диэтиленгликоля, 14,6 г (0,1 моля) адипиновой кислоты и 0,152 г [0,8 моля, т. е. 0,2% (мол.) от смеси] *n*-толуолсульфокислоты. Поликонденсацию проводят при 150 и 170°C.

Колбу нагревают на электрической плитке. Перед самым плавлением твердой массы в один из отводов колбы через трубку подают ток инертного газа. Отвод, в который вставлен термометр, служит также и для отбора проб. Пробы отбирают через определенные промежутки времени.

Температура	Время отбора проб (после плавления)
150 °C	1-я проба через 45 мин, 2-я проба через 20 мин, далее через каждые 15 мин – 6 проб (всего 8 проб)
170 °C	1-я проба через 45 мин, затем через каждые 15 мин – 7 проб (всего 8 проб)

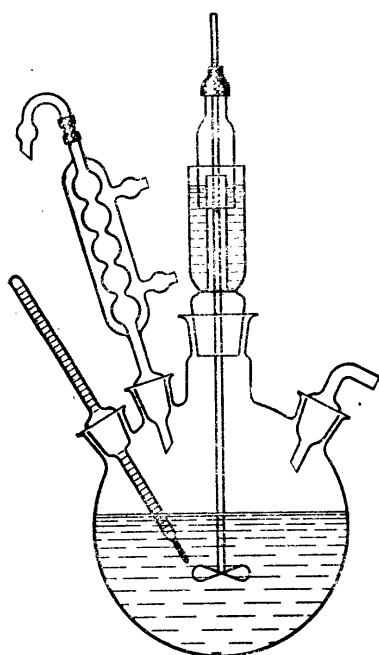


Рис. 27. Реакционная колба

Во время отбора проб мешалку останавливают. В стеклянный капилляр втягивают примерно 1 мл жидкости из колбы и быстро выдувают ее в предварительно взвешенный с точностью до 0,001 г стакан на 100 мл. Стакан с пробой реакционной смеси охлаждают на воздухе и снова взвешивают. Затем в стакан наливают 10 мл хлороформа и 10 мл этилового спирта, растворяют полимер и титруют 0,1 н. спиртовым раствором КОН (индикатор фенолфталеин).

Полученные результаты обрабатывают и записывают, как указано выше.

**Обработка результатов.** Для построения графика кинетических данных проводят следующие расчеты. Пусть  $\omega$  – масса (г) пробы реакционной смеси,  $b$  – количество щелочи, израсходованной на титрование пробы,  $S$  – средняя молекулярная масса звена полимера, приходящаяся на одну эфирную связь

$$S = \frac{M_{ba} + M_{bb} - 2M_{bH_2O}}{2} = 108.$$

$N_0$  – число молей звеньев в пробе (как прореагировавших, так и непрореагировавших),  $r$  – отношение числа молей катализатора к числу молей звена (м. м. *n*-толуолсульфоокислоты 190). В данном случае  $r = 0,004$ . Следовательно, для реакционной системы справедливо уравнение баланса

$$\omega = SN_0 + (1 - P) \cdot 18N_0 + 190rN_0, \quad (12.1)$$

где второй член учитывает содержание воды,

$$b = (1 - P)N_0 + rN_0. \quad (12.2)$$

Отсюда, зная  $b$ , можно вычислить  $\frac{1}{1 - P} = \overline{P_n}$

$$\frac{1}{1 - P} = \frac{E - 18}{S + 190r - rE}, \quad (12.3)$$

где  $E = \omega/b$  – нейтральный эквивалент смеси.

Итак, для исследуемой системы: диэтиленгликоль – адипиновая кислота степень завершенности реакции:

$$\frac{1}{1 - P} = \frac{E - 18}{108,76 - 0,004E}. \quad (12.4)$$

При построении графика зависимости  $\frac{1}{1 - P}$  от времени константа скорости реакции равна тангенсу угла наклона прямой

линии, деленному на концентрацию катализатора. Из значений констант скоростей при двух различных температурах можно вычислить энергию активации реакции, используя выражение

$$E_a = \frac{2,303R(\lg k_2 - \lg k_1)T_1T_2}{T_2 - T_1}, \quad (12.5)$$

где  $k_1$  и  $k_2$  – константы скорости при температурах  $T_1$  и  $T_2$ ;  $R$  – газовая постоянная.

Используя значение  $E_a$  и принимая, что *n*-толуолсульфо-кислота полностью ионизирована, можно рассчитать по уравнению Аррениуса истинную константу скорости  $k'$  этой реакции:

$$k' = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}. \quad (12.6)$$

**Задания.** 1. Вычислить энергию активации реакции поликонденсации диэтиленгликоля и адипиновой кислоты.

2. Рассчитать истинную константу скорости реакции.

## 12.2. Пространственные полиэфиры

### Работа 5. Поликонденсация фталевого ангидрида и глицерина

**Цели работы:** 1. Получение полиэфира на основе фталевого ангидрида и глицерина.

2. Определение кинетических характеристик процесса.

**Реактивы:** фталевый ангидрид; ацетон; глицерин безводный; 0,5 н. спиртовой раствор щелочи.

**Оборудование:** фарфоровый стакан (1 шт.); тигли (6 шт.); стеклянная воронка (1 шт.); контактный термометр (1 шт.); электрическая плитка; колбы Эрленмейера (6 шт.).

**Методика работы.** В фарфоровый стакан помещают 22,0 г фталевого ангидрида и 13,3 г безводного глицерина и прикрывают его опрокинутой стеклянной воронкой. Смесь быстро нагревают на электрической плитке до 180 °С и поддерживают эту температуру в течение 2 ч. Затем реакционную смесь нагревают

до 200–220 °С и нагревание продолжают до образования полимера, трудно растворимого в ацетоне.

В процессе синтеза полиэфира отбирают пробы реакционной смеси, в которых определяют кислотные числа. Первую пробу отбирают тотчас же после расплавления фталевого ангидрида, следующие пробы – через 15, 30, 45 мин и через 1, 2, 3 ч. Фталевый ангидрид при нагревании возгоняется и кристаллизуется на холодных стенках воронки. Перед отбором пробы его счищают в реакционный сосуд и тщательно перемешивают реакционную смесь. Работу следует проводить в вытяжном шкафу!

**Задания.** 1. Построить кривую изменения кислотного числа во времени. 2. Рассчитать молекулярную массу и построить кривую зависимости молекулярной массы полиэфира от времени. 3. Определить растворимость полученного полиэфира и изменение ее после нагревания при 220–240°С в течение 15 мин. 4. Определить коэффициент омыления полиэфира и его эфирное число. Полученные результаты оформить в виде табл. 10.

Таблица 10

<i>№ пп</i>	<i>Время, прошедшее с начала опыта, ч</i>	<i>Объем 0,1 н. раствора НСl, израсходованного на титрование, мл</i>	<i>Навеска полимера, г</i>	<i>Кислотное число, мл КОН на 1 г полимера</i>	<i>Молекулярная масса</i>

### *Определение содержания гидроксильных групп и гидроксильного числа*

Метод основан на способности оксисоединений взаимодействовать с уксусным ангидридом с образованием сложного эфира:



Для ацетилирования применяют смесь уксусного ангидрида и пиридина. Пиридин связывает выделяющуюся уксусную кислоту и устраняет возможность гидролиза образующегося сложного

эфира. Соль пиридина устойчива в безводной среде и разлагается при добавлении воды. Выделившуюся уксусную кислоту оттитровывают щелочью.

Для определения содержания гидроксильных групп в колбу помещают 0,2–0,5 г измельченного и высушенного гидроксилсодержащего соединения, взвешенного с точностью до 0,0002 г, добавляют пипеткой 20 мл ацетилирующей смеси, присоединяют колбу к воздушному холодильнику, закрытому сверху пробкой с хлоркальцевой трубкой и нагревают на кипящей водяной бане в течение 1–2 ч. После охлаждения в колбу через верх холодильника добавляют 50 мл дистиллированной воды (для гидролиза уксусного ангидрида и соли пиридина) и смесь выдерживают при комнатной температуре 2–3 ч или нагревают на водяной бане в течение 10 мин. Охлажденную смесь титруют щелочью в присутствии фенолфталеина до появления розового окрашивания. Из анализа двух проб принимают среднее значение. Параллельно ставят контрольный опыт.

Содержание гидроксильных групп «х» (в %) рассчитывают по формуле:

$$x = \frac{(V_1 - V_2)F \cdot 0,0085 \cdot 100}{g},$$

где  $V_1$  – объем 0,5 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование контрольной пробы, мл;  $V_2$  – объем 0,5 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование анализируемой пробы, мл;  $F$  – поправочный коэффициент 0,5 н. раствора NaOH; 0,0085 – количество OH-групп, соответствующее 1 мл точно 0,5 н. раствора NaOH, г;  $g$  – навеска, г.

Для определения гидроксильного числа проводят ацетилирование гидроксильных групп ангидридами различных кислот. Для единой характеристики гидроксильное число условно выражают количеством миллиграммов КОН, необходимых для нейтрализации ангидрида, прореагировавшего с гидроксильными группами, которые содержатся в 1 г вещества (мг КОН/г).

Для определения гидроксильного числа полиэфир ацетируют по методике, описанной выше. Навеска полиэфира (или

другого полимера, содержащего ОН-группы) обычно составляет 1–2 г. Нагревание проводят при 60°C в течение 2 ч.

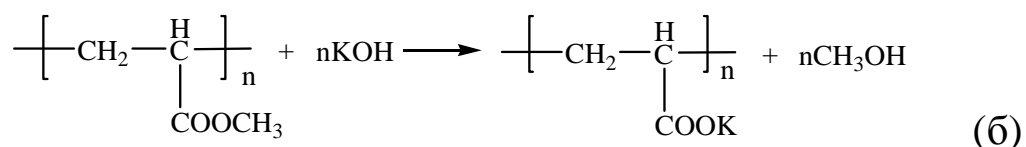
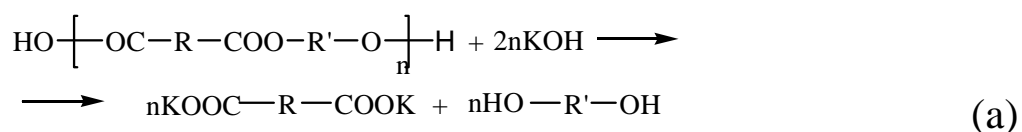
Гидроксильное число г. ч. (в мг КОН/г) рассчитывают по формуле:

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

где  $V_1$  – объем 0,5 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование контрольной пробы, мл;  $V_2$  – объем 0,5 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование анализируемой пробы, мл;  $F$  – поправочный коэффициент 0,5 н. раствора NaOH; 0,028 – титр 0,5 н. раствора КОН, г/мл;  $g$  – навеска.

#### *Определение числа омыления и эфирного числа*

Число омыления характеризуется числом мг КОН, необходимым для нейтрализации свободных карбоксильных групп, содержащихся в 1 г исследуемого полимера. Эфирное число – это число мг КОН, необходимое для омыления 1 г сложных эфиров, содержащихся в 1 г исследуемого полимера. В сложных эфирах, не содержащих свободных карбоксильных групп, число омыления совпадает с эфирным числом. Сложноэфирная группа может находиться как в основной цепи полимера (а), так и в боковой цепи (б):



Значение эфирного числа зависит от молекулярной массы основной структурной единицы.

**Ход определения.** В две конические колбы емкостью 250 мл, снабженные обратными холодильниками, помещают точно взвешенные навески (0,5 – 1 г) исследуемого полимера и



приливают пипеткой (со счетом последних капель) по 25 мл 0,5 н. спиртового раствора КОН. Параллельно ставят контрольный опыт. Колбы с обратными холодильниками нагревают на водяной бане в течение 3 ч (некоторые полимеры с трудом растворяются в спиртовом растворе щелочи и для их омыления требуется 12 — 14 ч). По истечении этого времени содержимое колбы, не охлаждая, титруют 0,5 н. раствором НС1 в присутствии фенолфталеина до исчезновения розовой окраски.

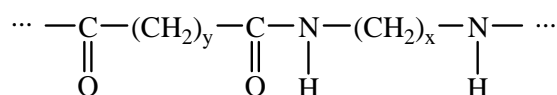
Эфирное число (э. ч.) рассчитывают по формуле

$$\text{э.ч.} = \frac{(a - b) \cdot T \cdot 1000}{g},$$

где  $a$  – объем 0,5 н. раствора НС1, израсходованного на титрование контрольной пробы, мл;  $b$  – объем 0,5 н. раствора НС1, израсходованного на титрование анализируемой пробы, мл;  $T$  – титр кислоты, выраженной в мг КОН;  $g$  – навеска вещества, г.

### 13. Получение полиамидов

Полиамиды представляют собой полимеры, макромолекулы которых содержат амидные группы:



Полиамиды принято классифицировать в соответствии с числом атомов углерода в диамине (первая цифра) и дикарбоновой кислоты (вторая цифра). Так, продукт поликонденсации гексаметилен – диамина и адипиновой кислоты называется полиамидом 6,6 (найлоном 6,6). Полиамиды, полученные в результате конденсации аминокислот или полимеризации лактамов с раскрытием цикла, обозначают одной цифрой: полиамид 6 (найлон 6).

Полиамиды получают поликонденсацией  $\omega$  – аминокислот; поликонденсацией диаминов с дикарбоновыми кислотами; поликонденсацией диаминов с дихлорангидридами; полимеризацией

лактамов. Первые две реакции обычно проводят в расплаве, тьюликонденсацию диаминов с дихлорангидридами проводят либо в растворе, либо на границе раздела фаз.

## **Работа 6. Поликонденсация адипиновой кислоты и гексаметилендиамина (равновесный процесс)**

**Цель работы:** получение полигексаметиленадипамида (найлона 6,6).

**Реактивы:** адипиновая кислота; гексаметилендиамин.

**Оборудование:** стеклянные стаканы (3 шт.); термометр на 300°C (1 шт.); воронка Бюхнера (1 шт.); трехгорлая колба емк. 100 мл (1 шт.); электрическая плитка.

**Методика работы.** Навеску 21,9 г (0,192 моля) адипиновой кислоты растворяют в 170 мл этилового спирта, и раствор отфильтровывают на воронке Бюхнера. Одновременно 17,4 г гексаметилендиамина (0,150 моля) растворяют в смеси из 45 мл этилового спирта и 16,5 мл дистиллированной воды. Полученный раствор диамина отфильтровывают и постепенно в течение 15 мин вводят при интенсивном перемешивании в раствор кислоты. После этого перемешивание продолжают в течение 2-х часов. Образовавшийся осадок отделяют декантацией, фильтруют, двукратно промывают этиловым спиртом и сушат на воздухе.

Полученный продукт – полигексаметиленадипамид (так называемая соль АГ) представляет собой бесцветные кристаллы с темп. пл. 183 °С.

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 100 мл загружают 33 г соли АГ, 5 мл дистиллированной воды и 0,75 г адипиновой кислоты – регулятора длины полимерных цепей. Через колбу пропускают ток инертного газа и содержимое колбы нагревают на электрической плитке до 250–270°C при непрерывном пропускании газа. Эту температуру поддерживают в течение 4 часов. По окончании поликонденсации расплав полимера выливают в чашку.

**Задания.** 1. Объяснить необходимость получения соли АГ. 2. Определить вязкость полимера с помощью вискозиметра Оствальда.

## **Работа 7. Межфазная поликонденсация дихлорангидрида адипиновой кислоты и гексаметилендиамина (неравновесный процесс)**

**Цель работы:** получение полигексаметиленадипамида.

**Реактивы:** гексаметилендиамин; едкое кали; дихлорангидрид адипиновой кислоты; бензол.

**Оборудование:** стаканы емк. 100 мл (2 шт.); стеклянная палочка (1 шт.).

**Методика работы.** В стакан емкостью 100 мл помещают раствор 1,16 г гексаметилендиамина и 2,24 г КОН в 50 мл воды. В другой стакан помещают раствор 1,83 г дихлорангидрида адипиновой кислоты в 50 мл бензола. Реакцию проводят при комнатной температуре; продолжительность реакции 15 мин. Осторожно, по стеклянной палочке бензольный раствор дихлорангидрида адипиновой кислоты приливают к водному раствору гексаметилендиамина и КОН. Образующуюся на границе раздела фаз пленку полигексаметиленадипамида медленно извлекают стеклянной палочкой.

Полимер промывают водой до нейтральной реакции на лакмус и сушат в термошкафу при 50–60 °С.

- Задания.** 1. Определить выход полигексаметиленадипамида.  
2. Определить температуру плавления полиамида.  
3. Определить растворимость полиамида.

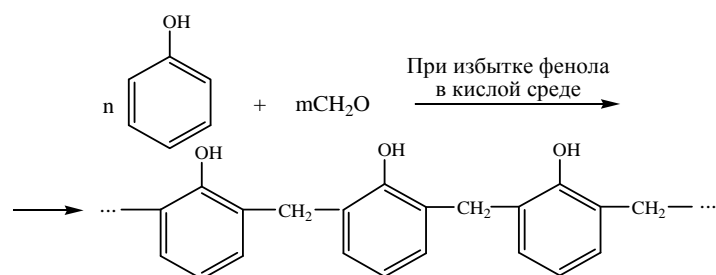
## **14. Получение фенолоформальдегидных олигомеров**

Фенолы реагируют с альдегидами в кислой или щелочной среде с образованием смолообразных олигомеров, способных к дальнейшему превращению в полимеры пространственного строения.

Наиболее изучена реакция фенолов с формальдегидом. В качестве промежуточных продуктов этой реакции образуются *о*- и *п*-оксибензиловые спирты, а также 4,4-, 2,2- и 2,4-диоксифенилметаны. Большое влияние на свойства образующихся полимеров оказывает соотношение исходных веществ. Если

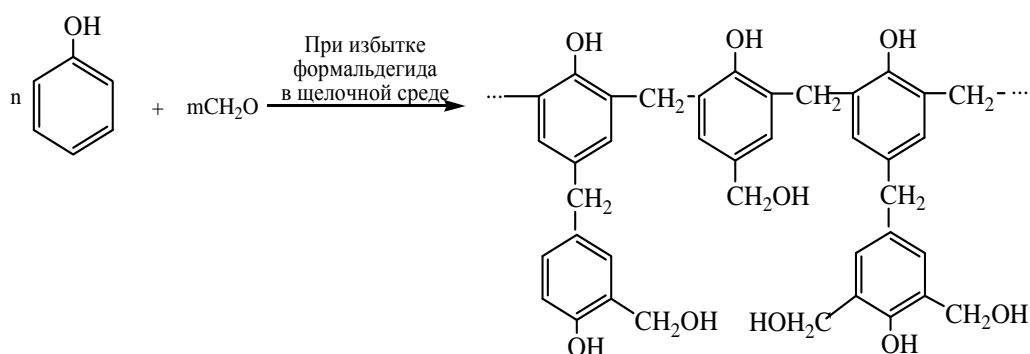
количество формальдегида не превышает эквимольного по отношению к фенолу, то образуются линейные смолообразные олигомеры, называемые *новолаками*. При избытке формальдегида образуются разветвленные продукты поликонденсации, называемые *резолами*. Резолы плавятся и растворяются в органических растворителях, но в отличие от новолаков они способны при нагревании переходить в неплавкое и нерастворимое состояние. Этот переход осуществляется через образование промежуточного продукта, называемого *резитолом*, который не способен плавиться и растворяться, но может набухать в растворителях и слегка размягчаться при нагревании. На последней стадии отверждения образуется неплавкий, нерастворимый и ненабухающий продукт поликонденсации, называемый *резитом*.

Реакции фенола с формальдегидом могут быть представлены следующими схемами:

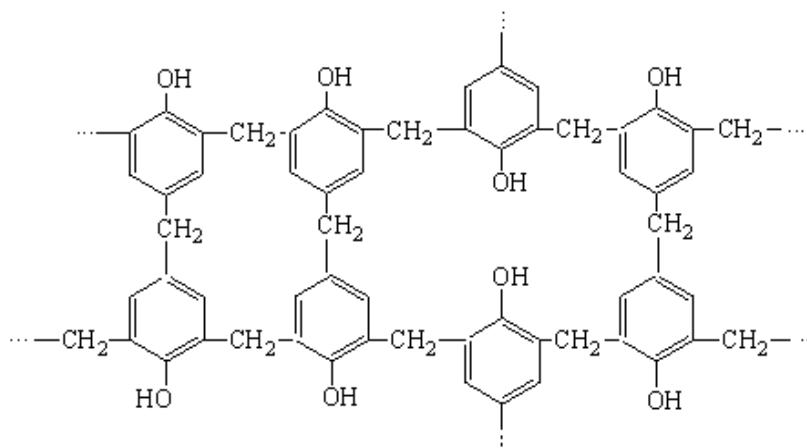


Эта формула весьма условно отражает строение новолаков, так как в процессе поликонденсации соединение фенольных ядер может происходить как в *орто*-, так и в *пара*положениях, образуя сложную смесь разнообразных структур.

При поликонденсации фенола с избытком формальдегида в щелочной среде получают резолы:



или резиты:



При хранении или при нагревании резолы легко переходят в резиты с соответствующим изменением свойств полимера.

### Работа 8. Поликонденсация фенола с формальдегидом в кислой среде

**Цель работы:** получение фенолоформальдегидной смолы новолачного типа, определение температуры ее размягчения и времени отверждения.

**Реактивы:** соляная кислота; 1 н. раствор; уротропин; фенол; формалин технический.

**Оборудование:** колба круглодонная емк. 100 мл (1 шт.); колба Вюрца (1 шт.); холодильник Либиха (1 шт.); термометр на 100°C (1 шт.); фарфоровая чашка, противень.

**Методика работы.** В круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную обратным холодильником и термометром, загружают 9,4 г (0,5 моля) фенола, нагревают колбу до 40–50°C для расплавления фенола и добавляют 8,5 мл (0,085 моля) 36%-ного формалина. После перемешивания содержимого колбы добавляют 5 мл (0,0005 моля) 1 н. раствора соляной кислоты. Затем смесь в течение 10–15 мин нагревают с обратным холодильником до 80°C. Через 10–20 мин после начала кипения смесь начинает мутнеть и затем расслаиваться. С момента помутнения ее дополнительно нагревают при слабом кипении еще 30 мин. После этого смесь оставляют на 30 мин, затем сливают верхний слой и отгоняют из смолы воду под вакуумом 13 кПа (около 100 мм рт. ст.).

При отгонке воды температура смолы не должна опускаться ниже 50°C. По окончании отгонки горячую смолу выливают на жестяной противень или в фарфоровую чашку.

Полученный новолак представляет собой твердый прозрачный материал от светло-желтого до красного цвета. Это термопластичная смола с молекулярной массой 300–600, не растворимая в воде, легко растворимая в спиртах, ацетоне и щелочах.

#### *Определение времени отверждения смолы*

Навеску 2,0 г смолы смешивают в ступке с 0,2 г уротропина. На металлическую плитку с отверстием для термометра, нагретую до 150 °С насыпают 1,0 г смеси и с помощью плоской металлической лопатки распределяют ее как можно более равномерно на площадке 45X45 мм. Период от момента помещения смолы на плитку до момента, когда смола перестанет тянуться в виде нитей и приклеиваться к лопатке, считают временем отверждения.

*Примечание.* Соблюдение правильного мольного соотношения фенола и формальдегида совершенно необходимо для правильного протекания процесса конденсации. Поэтому нужно точно знать содержание формальдегида в формалине.

**Задания.** 1. Определить выход смолы.

2. Определить температуру каплепадения смолы (ГОСТ 14970-69).

3. Определить вязкость 50%-ного раствора смолы в этиловом спирте (ГОСТ 14970-69).

4. Определить время отверждения смолы.

### **Работа 9. Поликонденсация фенола с формальдегидом в щелочной среде**

**Цель работы:** получение фенолоформальдегидной смолы резольного типа, определение ее свойств.

**Реактивы:** фенол техн.; стеариновая кислота; формалин 36%-ный; этиловый спирт; аммиак, 30%-ный раствор; толуол, техн.

**Оборудование:** колба круглодонная емк. 100 мл (1 шт.); холодильник Либиха (1 шт.); пипетка (1 шт.).

**Методика работы.** В круглодонную колбу емкостью 100 мл помещают 9,4 г (0,1 моля) технического фенола, наливают 9,2 мл (0,11 моля) 36%-ного формалина и после тщательного перемешивания массы добавляют пипеткой 0,8 мл (0,013 моля) 30%-ного аммиака. После этого колбу на асбестовой сетке нагревают горелкой до кипения, которое поддерживают в течение 40 мин, т. е. на протяжении всего времени поликонденсации (за начало конденсации принимают момент начала кипения). В процессе поликонденсации жидкость мутнеет и разделяется на два слоя. Сразу же по окончании конденсации отгоняют воду под вакуумом до 13 кПа (до 100 мм рт. ст.) на водяной бане так, чтобы температура смолы в колбе не опускалась ниже 50 °С. Отгонку прекращают по достижении температуры 80°С. Продолжительность отгонки составляет около 45 мин.

**Задания:** 1. Определить вязкость смолы (ГОСТ 10759-64).

2. Определить растворимость смолы.

3. Определить время желатинизации смолы (ГОСТ 10769-64).

## Список литературы

1. Потехин, В. М. Основы теории химических процессов технологии органических веществ / В. М. Потехин, В. В. Потехин. – СПб.: Химиздат, 2007. – 944 с.
2. Семчиков, Ю. Д. Высокомолекулярные соединения / Ю. Д. Семчиков. – М.: Академия, 2008. – 368 с.
3. Браун, Д. Практическое руководство по синтезу и исследованию свойств полимеров / Д. Браун, Г. Шердон, В. Керн; пер. с нем.; под ред. В. П. Зубова. – М.: Химия, 1976. – 256 с.
4. Кузнецов, Е. В. Практикум по химии и физике полимеров / Е. В. Кузнецов, С. М. Дивгун, Л. А. Бударина и др. – М.: Химия, 1977. – 256 с.
5. Сёренсон, У. Препаративные методы химии полимеров / У. Сёренсон, Т. Кемпбел; пер. с англ.; под ред. С. Р. Рафикова. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. – 400 с.
6. Лазарев, С. Я. Лабораторный практикум по синтетическим каучукам / С. Я. Лазарев, В. О. Рейхсфельд, Л. Н. Еркова. – Л.: Химия, 1986. – 224 с.



## Оглавление

<b>1. Общие правила работы в химической лаборатории .....</b>	<b>3</b>
<b>2. Лабораторные приборы и оборудование .....</b>	<b>4</b>
2.1. Ампулы и бутылки .....	4
2.2. Реакционные колбы с мешалкой .....	6
2.3. Автоклавy .....	8
2.4. Термостаты для полимеризации .....	9
2.5. Приборы для работы с веществами, чувствительными к кислороду и влаге воздуха .....	10
<b>3. Выделение полимеров .....</b>	<b>15</b>
<b>4. Растворение полимеров .....</b>	<b>16</b>
<b>5. Переработка полимеров .....</b>	<b>18</b>
5.1. Методы плавления .....	18
5.2. Получение изделий из растворов полимеров .....	24
<b>6. Характеристика полимера .....</b>	<b>27</b>
6.1. Определение молекулярного веса .....	28
6.2. Кристалличность полимеров .....	40
6.3. Температура стеклования ( $T_g$ ) .....	44
<b>7. Растворимость полимеров .....</b>	<b>47</b>
<b>8. Радикальная полимеризация .....</b>	<b>49</b>
8.1. Инициирование .....	50
8.2. Рост цепи .....	52
8.3. Обрыв цепи .....	52
8.4. Реакции передачи цепи .....	53

8.5. Кинетика радикальной полимеризации .....	53
8.6. Способы проведения полимеризации .....	56
<b>9. Ионная полимеризация.....</b>	<b>60</b>
9.1. Катионная полимеризация .....	60
9.2. Анионная полимеризация.....	62
<b>10. Сополимеризация.....</b>	<b>64</b>
<b>11. Поликонденсация .....</b>	<b>70</b>
11.1. Влияние различных факторов на процесс протекания поликонденсации .....	72
11.2. Механизм поликонденсации .....	74
11.3. Факторы, влияющие на молекулярную массу полимера .....	76
11.4. Молекулярно-массовое распределение .....	77
11.5. Обменные реакции .....	78
11.6. Способы проведения поликонденсации .....	79
<b>12. Получение сложных полиэфиров.....</b>	<b>82</b>
12.1. Линейные полиэфиры .....	82
12.2. Пространственные полиэфиры .....	85
<b>13. Получение полиамидов .....</b>	<b>89</b>
<b>14. Получение фенолоформальдегидных олигомеров .....</b>	<b>91</b>
<b>Список литературы.....</b>	<b>96</b>

Учебное издание

**Бегунов Роман Сергеевич  
Валяева Ася Николаевна**

# **Высокомолекулярные соединения Часть 1**

*Методические указания*

Редактор, корректор И. В. Бунакова  
Верстка Е. Л. Шелехова

Подписано в печать 05.07.10. Формат 60×84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Бум. офсетная. Гарнитура "Times New Roman".  
Усл. печ. л. 5,81. Уч.-изд. л. 4,07.  
Тираж 50 экз. Заказ

Оригинал-макет подготовлен  
в редакционно-издательском отделе Ярославского  
государственного университета им. П. Г. Демидова.

Отпечатано на ризографе.

Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова.  
150000, Ярославль, ул. Советская, 14.





**Р. С. Бегунов  
А. Н. Валяева**

**Высокомолекулярные  
соединения  
Часть 1**

