

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное агентство по образованию  
ГОУВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет»

## **МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ**

*к лабораторному практикуму по курсу “Теоретические  
основы химии высокомолекулярных соединений”*

Составители: А.К. Кузнецов  
И.М. Захарова  
Т.Г. Шикова

**Иваново 2007**

Составители: А.К. Кузнецов, И.М. Захарова, Т.Г. Шикова

УДК 541.6.

Методические указания к лабораторному практикуму по курсу "Теоретические основы химии высокомолекулярных соединений" / Сост. А.К. Кузнецов, И.М. Захарова, Т.Г. Шикова; ГОУВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2007.- 40 с.

Методические указания содержат описание лабораторных работ по синтезу полимеров методами полимеризации и поликонденсации. Предназначены для студентов специальности 240201, изучающих курс «Теоретические основы химии высокомолекулярных соединений» и сопутствующие курсы.

Табл. 5. Ил. 3. Библиогр.: 10 назв.

Рецензент кандидат технических наук, профессор И.Б. Блиничева  
(ГОУВПО Ивановский государственный химико-технологический университет)

## СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Введение .....	4
1. Правила техники безопасности при работе в химической лаборатории.....	5
2. Аддиционная полимеризация .....	8
Работа 2.1. Радикальная полимеризация стирола в массе при различных концентрациях инициатора .....	15
Работа 2.2. Радикальная полимеризация стирола в массе в отсутствие инициатора .....	18
Работа 2.3. Радикальная полимеризация стирола в массе. Определение выхода полимера весовым методом .....	18
Работа 2.4. Радикальная цепная полимеризация стирола в суспензии. Влияние температуры на скорость полимеризации .....	19
Работа 2.5. Радикальная цепная полимеризация стирола. Эмульсионный способ .....	20
Работа 2.6. Окислительно-восстановительная полимеризация акрилонитрила .....	21
3. Полимеризация гетероциклов .....	22
Работа 3.1. Гидролитическая полимеризация $\epsilon$ -капролактама. Влияние температуры .....	27
Работа 3.2. Гидролитическая полимеризация $\epsilon$ -капролактама. Влияние концентрации активатора .....	29
4. Поликонденсация .....	30
Работа 4.1. Получение полиэфира из фталевого ангидрида и этиленгликоля .....	34
Работа 4.2. Получение полиэфира из фталевого ангидрида и глицерина .....	36
Работа 4.3. Получение полиэфира из адипиновой кислоты и этиленгликоля .....	36
Работа 4.4. Получение полиамида поликонденсацией на границе раздела фаз .....	37
Работа 4.5. Получение полиамида поликонденсацией на границе раздела фаз в системе с перемешиванием .....	38
Список литературы .....	39

## ВВЕДЕНИЕ

Методические указания по химии высокомолекулярных соединений являются руководством к лабораторным занятиям по специальной дисциплине «Теоретические основы химии высокомолекулярных соединений» для студентов специальности 240201 «Технология и оборудование производства химических волокон и композиционных материалов на их основе». Основной задачей методических указаний является закрепление у студентов теоретических знаний по изучаемому курсу и приобретение практических навыков экспериментальной работы в области химии полимеров.

Издание состоит из трех разделов, которым предшествуют основные положения техники безопасности при работе в химической лаборатории. В первом разделе приведены работы, посвященные различным методам синтеза полимеров по механизму аддиционной полимеризации. Вторая часть включает лабораторные работы по полимеризации гетероциклических соединений, третья часть – работы по синтезу полимеров методом поликонденсации.

Все разделы содержат небольшое теоретическое введение, необходимое для осознанного выполнения работ. В начале каждой работы сформулирована ее цель, перечислены материалы, реактивы, оборудование, приборы, посуда, необходимые для выполнения работы. Далее приведены порядок проведения работы и методика ее выполнения, а также обработка результатов эксперимента. В конце работы дано задание по объяснению полученной информации.

Заканчиваются методические указания списком литературы, предназначенной для самостоятельного изучения студентами теоретических вопросов химии высокомолекулярных соединений.

# 1. ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

1. Общие положения.
  - 1.1. За безопасность работ во время учебных занятий в лаборатории отвечает преподаватель.
  - 1.2. Запрещается допускать студентов к работе в лаборатории без ознакомления с инструкциями по охране труда.
  - 1.3. Проведение инструктажа фиксируется личными подписями инструктирующего и датой в журнале проведения инструктажа.
  - 1.4. Студенты, нарушившие правила техники безопасности, должны пройти внеочередной инструктаж.
2. Порядок проведения работ.
  - 2.1. Имея задание от преподавателя, студент получает все необходимое для выполнения работы у сотрудников учебно-вспомогательного персонала (УВП) и занимает отведенное ему рабочее место.
  - 2.2. Во время работы студент обязан:
    - а) строго соблюдать правила работы с полученными приборами и реактивами;
    - б) без разрешения преподавателя не оставлять рабочее место;
    - в) строго соблюдать условия проведения, последовательность выполнения работы в соответствии с методическими указаниями.
  - 2.3. После работы студент должен убрать рабочее место, вымыть посуду, сдать сотрудникам УВП все полученное.
3. Правила работы.
  - 3.1. При работе в лаборатории необходимо соблюдать чистоту, аккуратность, быть внимательным, стремиться к тому, чтобы вещества не попадали на кожу, не трогать руками лицо и глаза, после работы тщательно мыть руки.
  - 3.2. В процессе работы необходимо использовать только чистую химическую посуду. Стаканы, цилиндры и колбы, в которых проводятся реакции, необходимо тщательно вымыть, а затем сполоснуть дистиллированной водой и высушить.

- 3.3. Химические реагенты и приготовленные растворы должны обязательно храниться в посуде, снабженной этикеткой.
- 3.4. Нельзя наклоняться над сосудом, в который наливается какая-нибудь жидкость, так как ее брызги могут попасть в глаза. При всех работах, где имеется опасность разбрызгивания или разбрасывания вещества (переливание кислот и щелочей, дробление и растирание в ступке едких веществ, щелочное плавление и т.д.), необходимо надеть предохранительные очки или защитный щиток из органического стекла.
- 3.5. Обязательно следует надевать предохранительные очки при определении температуры плавления мономеров и полимеров.
- 3.6. При отгонке растворителей и других работах, связанных с нагреванием при атмосферном давлении, не допускается работа в герметически закрытых сосудах.
- 3.7. Следует соблюдать крайнюю осторожность при работе с легко воспламеняющимися веществами (эфир, бензол, спирт, ацетон и т.д.). На лабораторном столе не должно быть открытого огня и включенных электронагревательных приборов; нагревание можно производить на предварительно нагретой водяной бане в колбе, снабженной обратным холодильником.
- 3.8. При работе с масляными банями необходимо установить термометр во избежание перегрева масла. Необходимо остерегаться попадания воды и реакционной массы в горячее масло (возможен выброс и воспламенение масла).
- 3.9. **КАТЕГОРИЧЕСКИ ЗАПРЕЩАЕТСЯ** оставлять действующие приборы без наблюдения.
- 3.10. Все работы в лаборатории проводятся при работающей вытяжной вентиляции.
4. Противопожарные мероприятия.
  - 4.1. Неаккуратное обращение с огнем может явиться причиной взрыва или пожара.
  - 4.2. При возникновении очага пожара немедленно выключить мотор вытяжной вентиляции, выключить электроплитки, унести находящиеся поблизости сосуды с горючими веществами, а затем гасить пламя песком, пожарным одеялом или углекислотным огнетушителем. Не следует

заливать пламя водой, так как это во многих случаях приводит лишь к расширению очага пожара.

- 4.3. При загорании электропроводов или установок необходимо их обесточить и принять меры по тушению пожара (песок, асбестовое одеяло, углекислотный огнетушитель).
- 4.4. При загорании одежды нужно набросить на пострадавшего пожарное одеяло, не давая пострадавшему бежать, так как это только усилит пламя.
5. **Первая помощь** при несчастных случаях.

- Нарушение правил техники безопасности приводит к несчастным случаям. При термических ожогах I степени обожженное место следует обтереть спиртом и смазать мазью от ожога, при ожогах II и III степеней – наложить стерильную повязку или закрыть обожженные участки чистой тканью.
- При попадании щелочи или кислоты на кожу обожженное место нужно промыть струей воды в течение 20-30 мин, затем с пострадавшими поступать так же, как в случае термических ожогов. При попадании щелочи или кислоты в глаз нужно промывать его длительное время большим количеством воды.
- При попадании капель расплава на кожу надо осторожно удалить полимер с кожи и обожженное место обработать этиловым спиртом.
- При порезах и ссадинах края раны смазать йодом и наложить стерильную повязку.
- Во всех случаях после оказания первой медицинской помощи пострадавший должен быть направлен в медпункт.

***ПОМНИТЕ!*** *Нарушение правил техники безопасности и противопожарной безопасности на любом участке работы может привести к несчастным случаям с вами и вашими товарищами.*

*Невыполнение инструкции по технике безопасности рассматривается как грубое нарушение правил внутреннего распорядка и влечет за собой наложение дисциплинарного взыскания.*

## 2. АДДИЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Реакции получения полимеров из мономеров называют реакциями полимеризации.

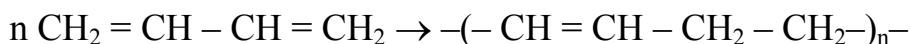
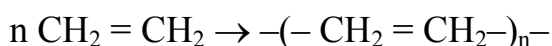
Мономер – вещество, состоящее из молекул, каждая из которых может образовать одно или несколько основных звеньев цепи полимера.

Полимер – вещество, состоящее из молекул, характеризующихся многократным повторением одного или более типов атомов или групп атомов (составных звеньев), соединенных между собой в количестве, достаточном для проявления комплекса свойств, который остается практически неизменным при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев.

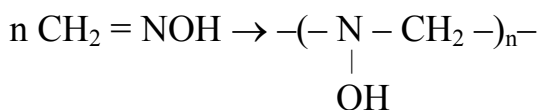
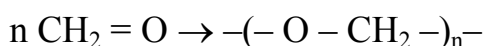
Различают два типа полимеризации:

1. Аддиционная полимеризация – это по своей сути многократно повторенная реакция присоединения;
2. Конденсационная полимеризация (поликонденсация) – это многократно повторенная реакция замещения.

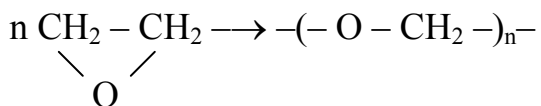
В реакции аддиционной полимеризации способны участвовать мономеры, имеющие кратные связи между атомами углерода:



соединения с кратными связями между атомами углерода и азота, кислорода и серы:



гетероциклические соединения:

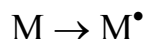


По механизму реакции полимеризации делятся на два типа: цепная и ступенчатая. Цепной механизм протекает через образование неустойчивых активных частиц, способных за время своего существования превратить большое количество молекул мономера в звенья линейной цепи. Для нее характерно наличие 3-х кинетических стадий: инициирования, роста и обрыва цепи. По механизму образования активной частицы различают радикальную и ионную (катионную и анионную) виды полимеризации.



*Цепная свободно-радикальная полимеризация.* Выделяют следующие стадии свободно-радикальной полимеризации:

1. Инициирование – мономер переходит в свободный радикал:



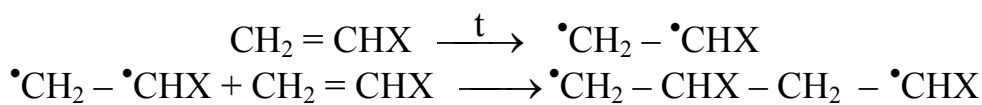
2. Рост цепи – радикал присоединяет молекулу мономера, цепь увеличивается на одно звено и сохраняется неспаренный  $\bar{e}$  :



Образующаяся макромолекула представляет собой материальную цепь.

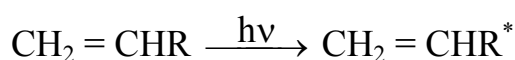
3. Обрыв цепи – исчезает неспаренный  $\bar{e}$ , образуется неактивная частица и неактивная цепь.

*Способы инициирования свободно-радикальной полимеризации. Термическое инициирование:* образование свободного радикала можно представить как процесс раскрытия двойной связи с образованием бирадикала:

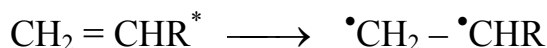


Впоследствии бирадикалы превращаются в полимерные макрорадикалы.

*Фотохимическое инициирование.* Если мономер поглощает квант световой энергии, то он переходит в возбужденное состояние:

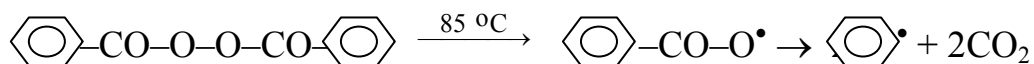


В этом состоянии в результате мономолекулярного превращения возмущенная молекула образует бирадикал:

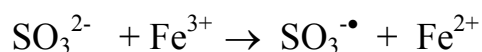


Фотохимическое инициирование может проводиться в присутствии фотоинициаторов, т. е. таких веществ, которые под действием даже слабого облучения способны распадаться на свободные радикалы. Однако широкого практического применения этот метод инициирования не нашел.

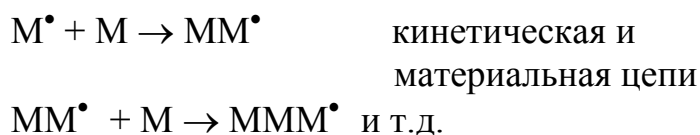
*Термохимическое инициирование* – в реакционную массу вводятся вещества-инициаторы, которые при нагревании распадаются на свободные радикалы. В качестве таких веществ могут выступать перекиси, гидроперекиси, азо- и диазосоединения. Примером такой реакции может служить разложение перекиси бензоила:



Для проведения реакции радикальной полимеризации при низких температурах используют бинарные или тройные системы инициаторов, представляющие собой окислительно-восстановительные системы, например:



*Рост цепи.* Заключается в передаче неспаренного электрона от активной частицы к неактивной при одновременном их присоединении, т.е. стадия роста кинетической цепи воспроизводится материальной цепью. В этом есть существенное отличие радикальной цепной полимеризации от других радикальных цепных процессов.



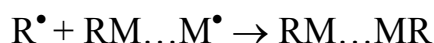
*Обрыв цепи.*

Имеют место два типа реакций:

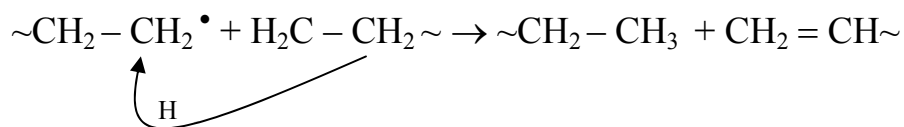
1. Реакция обрыва цепи, при которой не только обрывается данная цепь, но и исчезает неспаренный  $\bar{e}$ ;
2. Ограничение роста цепи – данная цепь обрывается, но неспаренный  $\bar{e}$  в системе не исчезает, и, в зависимости от активности, может начать или не начать новую цепь;

*Механизмы обрыва цепи.*

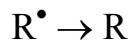
1. Рекомбинация, когда два радикала сталкиваются и возникает неактивная частица, радикалы исчезают, такой обрыв цепи называется квадратичным:



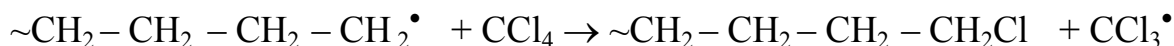
2. Диспропорционирование:



3. Обрыв ударом о стенку, при котором в один акт реакции исчезает  $\bar{e}$ , называют линейным обрывом цепи.

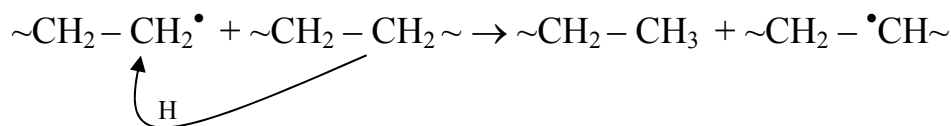


4. Реакции передачи цепи. Передача цепи на растворитель:



Образующийся свободный радикал  $\text{CCl}_3^\bullet$  не способен инициировать реакцию полимеризации.

Передача цепи на полимер:



*Радикальная сополимеризация.* При полимеризации смеси двух или более мономеров очень часто образуется не смесь гомополимеров, а новый продукт, в котором все типы мономерных единиц распределены вдоль каждой полимерной цепи. Такой продукт называется сополимером, а реакция, при которой он образуется – сополимеризацией.

Физические свойства сополимеров в основном определяются природой, относительным количеством и расположением мономерных единиц вдоль цепи. Различают статистические сополимеры, блок-сополимеры и привитые (или «графт») сополимеры.

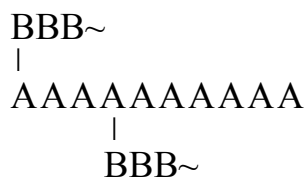
Статистические сополимеры характеризуются случайным распределением различных звеньев вдоль цепи:



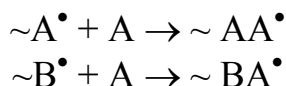
Макромолекулы блок-сополимера построены из чередующихся последовательностей, «блоков» однотипных полимерных звеньев:

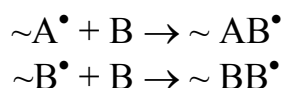


Привитые («графт») сополимеры отличаются присутствием привитых к основной цепи боковых цепей:



Образование двойных сополимеров – результат 4-х конкурирующих реакций роста цепи:

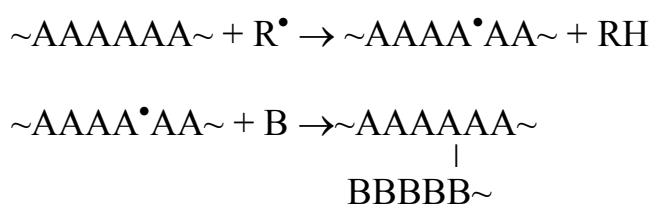




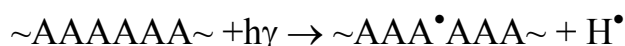
Многокомпонентная сополимеризация – совместная сополимеризация трех и более мономеров очень важна с практической точки зрения. В большинстве случаев два сомономера присутствуют в сополимере в больших количествах, придавая ему основные требуемые свойства, а третий сомономер вводят в небольших количествах для придания полимеру каких – либо специфических свойств (накрашиваемости, селективной хемосорбции и т.д.).

*Привитая и блок-сополимеризация.* Синтез привитых сополимеров может реализоваться путем:

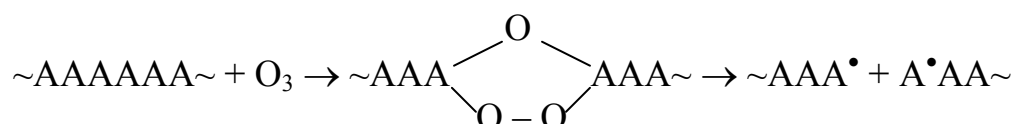
1. Передачи кинетической цепи через полимер:



2. Радикализации полимера ионизирующим излучением:

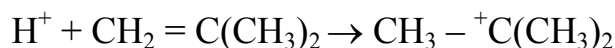


3. Озонированием или диазотированием полимера с последующей регенерацией свободнорадикальных центров на макромолекуле:



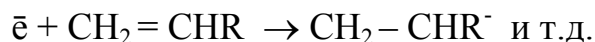
*Ионная полимеризация.* Ионной полимеризацией называется процесс синтеза полимеров, при котором активными центрами, возбуждающими цепную реакцию, являются ионы. Ионная полимеризация протекает в присутствии катализаторов. В зависимости от заряда образующегося иона различают катионную и анионную полимеризацию.

Катионная, или карбониевая, полимеризация протекает с образованием иона-карбония – полярного соединения с трехвалентным атомом углерода, несущим положительный заряд. Катализаторы – кислоты Бренстена (HF, HCl и др.), и особенно кислоты Льюиса (AlCl<sub>3</sub> + HCl, BF<sub>3</sub> + HF и т.д.). Катализатор является акцептором, а полимеризующийся мономер – донором e<sup>-</sup>:



Анионная или карбанионная полимеризация протекает с образованием карбаниона – соединения с трехвалентным атомом углерода, несущим отри-

пательный заряд. Анионная полимеризация протекает в присутствии доноров  $\bar{e}$  – щелочных металлов (Li, Na, K / Pb, Cs) и их алкилов, комплексов щелочных металлов с ароматическими углеводородами (нафтил Na или K).



*Способы проведения полимеризации.* Аддиционная цепная радикальная полимеризация может быть осуществлена несколькими способами: блочным, лаковым, суспензионным и эмульсионным, а также в твердой фазе.

*Полимеризация в блоке:* осуществляется в отсутствие растворителей и называется полимеризацией в массе или блочной полимеризацией. В результате такой полимеризации получается монолитная твердая масса полимера (блок), принимающая форму сосуда, в котором проводилась реакция. В случае, когда получающийся полимер растворим в мономере, система гомогенна. Если образуется нерастворимый полимер, который высаживается, то система является гетерогенной.

В реакционной среде присутствует только мономер и инициатор, отсутствуют загрязнения. Инициатором полимеризации в массе чаще всего служат органические перекиси.

По мере образования полимера увеличивается молекулярная масса и вязкость среды, что затрудняет отвод тепла и приводит к неравномерности протекания реакции. Из-за разности температур (температурного градиента от стенки к объему) полимер получается неравномерным по свойствам, с широким молекулярно-массовым распределением. С целью устранения указанного недостатка полимеризацию в блоке проводят с малой скоростью и в небольшом объеме.

*Полимеризация в растворе:* может осуществляться двумя способами лаковым или гетерофазным. В лаковом способе система гомогенна, в качестве среды используется растворитель, в котором растворяются и мономер и полимер. В результате лаковой полимеризации получается раствор полимера известной концентрации. При необходимости выделить полимер, его либо осаждают, либо испаряют растворитель. Реакция протекает более равномерно, без местных перегревов, возможно перемешивание. При этом способе полимеризации полимер получается с низкой молекулярной массой вследствие уменьшения концентрации мономера в реакционной среде. При разбавлении мономера растворителем концентрация мономера понижается, вместе с этим снижается скорость полимеризации согласно уравнению:

$$W = k [M] [I]^{1/2},$$

где  $k$  – константа скорости полимеризации;  $[M]$  и  $[I]$  – концентрации мономера и инициатора соответственно.

Одновременно происходит уменьшение средней степени полимеризации:

$$\bar{P} = k \frac{[M]}{[I]^{1/2}},$$

происходящее не только в результате уменьшения концентрации мономера, но и вследствие передачи цепи через растворитель. Величина константы передачи цепи зависит от природы растворителя и от природы полимеризующегося мономера. Труднее всего происходит передача цепи через бензол и его галогенпроизводные, легче всего через галогенпроизводные алифатических углеводородов, жирноароматические углеводороды, спирты и кетоны. Различие в активности растворителей как передатчиков цепи объясняется различием в прочностях связей отдельных атомов в молекуле (в первую очередь прочностью связи С-Н и галоген-С) и различием в активности растущих полимерных радикалов.

Чаще всего в растворе осуществляют анионную полимеризацию, но в промышленном масштабе полимеризация в растворе используется редко. Основной недостаток - использование органических растворителей высокой степени чистоты и трудности, связанные с выделением полимера и регенерацией растворителя.

*Эмульсионный способ:* система гетерогенна, в качестве дисперсионной среды используется вода.

Технологически выгодным является проведение эмульсионной полимеризации при содержании 30 – 60 % мономера. Однако эмульсии с таким высоким содержанием мономера неустойчивы, для их стабилизации и улучшения эмульгирования мономера в воде в систему вводят эмульгаторы - мыла, поверхностно-активные вещества (например, натриевые соли ароматических и алифатических сульфокислот). Такую полимеризацию проводят в присутствии водорастворимых инициаторов: персульфатов, перборатов, перекиси водорода, окислительно-восстановительных систем. Реакция идет на границе раздела: внутрь мицеллы, образованной мылом в воде, проникает мономер, инициатор находится на поверхности раздела. Чтобы выделить получающийся полимер, необходимо разрушить мицеллу, для этого в реакционную среду добавляют электролит.

Эмульсионная полимеризация имеет следующие преимущества: большую скорость процесса, низкие температуры (40 – 50 °С), равномерную конверсию мономера в полимер высокой молекулярной массы, низкую степень полидисперсности, чистый полимер.

Этот способ - самый распространенный промышленный метод.

*Полимеризация в суспензии:* (бисерная, жемчужная, гранульная) является разновидностью полимеризации в массе, хотя внешне она напоминает эмульсионную полимеризацию и отличается тем, что получается более грубая эмульсия мономера в воде.

В качестве инициаторов применяют органические перекиси, азо- или диазосоединения, растворимые в мономере.

Для стабилизации суспензии используют стабилизаторы: водорастворимые полимеры: ПВС, желатин, крахмал, целлюлозу, сополимеры метилме-

такрилата с метакрилатом натрия, или неорганические вещества  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

Система гетерогенна, полимер растворим не в воде, а в мономере. Размер капле мономера зависит от интенсивности перемешивания и применяемого стабилизатора. Поскольку инициатор растворим в капле мономера, полимеризация протекает в объеме капли, т.е. ее можно рассматривать как микроблочную полимеризацию. В результате полимер выпадает в осадок, получается дисперсия полимера в жидкости.

Преимуществами этого вида полимеризации является высокая скорость процесса, равномерный нагрев, полимер получается хорошего качества с узким молекулярно-массовым распределением.

Недостатком способа является присутствие стабилизатора и связанная с этим необходимость промывки и сушки полученных гранул полимера.

## ХАРАКТЕРИСТИКА СОЕДИНЕНИЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТАХ

### *Мономеры.*

Стирол (винилбензол)  $\text{CH}_2 = \text{CHC}_6\text{H}_5$ . Плотность  $d_4^{20} = 0,9060 \text{ г/см}^3$ ; показатель преломления  $n_4^{20} = 1,5468$ ; температура плавления  $-30,6 \text{ }^\circ\text{C}$ ; температура кипения  $145,2 \text{ }^\circ\text{C}$ ; растворим в воде (0,05%), смешивается со спиртом, эфиром, сероуглеродом. Раздражает слизистые оболочки дыхательных путей и глаз.

Акрилонитрил  $\text{CH}_2 = \text{CHCN}$ . Растворим в воде и многих органических растворителях. Температура плавления  $83,55 \text{ }^\circ\text{C}$ , температура кипения  $77,3 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### *Инициаторы.*

Перекись бензоила  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ . Температура плавления  $106-108 \text{ }^\circ\text{C}$ , нерастворима в воде; растворима в алифатических, ароматических и хлорированных углеводородах, в простых и сложных эфирах.

Персульфат аммония  $(\text{NH}_4)_2 \text{S}_2\text{O}_8$ . Температура разложения  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ , растворим в воде, не растворим в органических растворителях.

Персульфат калия  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Растворим в воде, не растворим в органических растворителях.

Тиосульфат натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Растворим в воде, не растворим в органических растворителях.

## РАБОТА 2.1. РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА В МАССЕ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ ИНИЦИАТОРА

*Цель работы:* определить скорость радикальной полимеризации стирола при различных концентрациях инициатора и оценить порядок реакции по инициатору.

*Реактивы:* стирол свежеперегнанный, перекись бензоила.

*Приборы и посуда:* рефрактометр, термостаты на 20 и 70 °С, пробирки с газотводной трубкой емкостью 20-25 см<sup>3</sup> (8 шт.), стаканы емкостью 100 см<sup>3</sup>, шпатель.

*План работы:* 1) проведение радикальной полимеризации стирола при различных концентрациях инициатора; 2) определение выхода полимера в пробах реакционной смеси рефрактометрическим методом; 3) построение кинетических кривых полимеризации, определение скорости процесса и оценка порядка реакции по инициатору.

*Ход работы.* В два стакана помещают по 10 г стирола и добавляют соответственно 0,2 и 0,4 % инициатора (концентрации могут быть изменены в соответствии с заданием преподавателя). Навески инициатора взвешивают на часовом стекле с точностью до четвертого знака после запятой. Приготовленные растворы разливают в пробирки примерно по 2,5 г и термостатируют при температуре 70 °С (или при другой температуре в соответствии с заданием). Через 10 мин после начала термостатирования извлекают две первых пробирки и отбирают пробы реакционной смеси для определения выхода полимера рефрактометрическим методом. Последующие пробы отбирают из пробирок с интервалом в 10 мин. Рефрактометрический метод определения выхода полимера основан на измерении показателя преломления реакционной смеси  $n_D^{20}$  в ходе полимеризации, различающегося для мономера и полимера. Перед началом измерений показателя преломления рефрактометр термостатируют при 20 °С в течение 10-15 мин. Измеряя показатель преломления в пробах реакционной смеси, определяют с помощью табл. 1. выход полимера ( $x$ ) к моменту отбора проб. Полученные значения вносят в табл. 2.

*Обработка результатов.* На основании полученных данных (табл. 2) строят кинетические кривые зависимости выхода полимера  $x$  от времени полимеризации при трех концентрациях инициатора. По тангенсу угла наклона касательной, проведенной к начальному участку кинетической кривой, находят изменение выхода полимера за единицу времени и определяют скорость полимеризации [в моль/(л·с)] по формуле

$$v = \frac{x \rho_M \cdot 1000}{\tau M_M \cdot 60 \cdot 100},$$

где  $\rho_M$  - плотность мономера при начальной температуре полимеризации, г/см<sup>3</sup>;  $\tau$  - время реакции, соответствующее выходу полимера  $x$ , мин;  $M_M$  - молекулярная масса мономера.

Концентрацию инициатора (в моль/л) рассчитывают по формуле

$$[I] = \frac{G_I \cdot 1000}{VM_I},$$

где  $G_I$  - навеска инициатора, г;  $V$  — объем стирола в реакционном сосуде; см<sup>3</sup>;  $M_I$  - молекулярная масса инициатора.



Таблица 1. Зависимость  $n_D^{20}$  от выхода полимера

Выход полимера $x$ , %	$n_D^{20}$	Выход полимера $x$ , %	$n_D^{20}$	Выход полимера $x$ , %	$n_D^{20}$
0	1,5420	11	1,5475	21	1,5518
2	1,5429	12	1,5482	22	1,5520
3	1,5435	13	1,5488	23	1,5523
4	1,5441	14	1,5492	24	1,5525
5	1,5446	15	1,5495	25	1,5528
6	1,5451	16	1,5500	26	1,5531
7	1,5455	17	1,5504	27	1,5534
8	1,5461	18	1,5508	28	1,5537
9	1,5465	19	1,5511	29	1,5540
10	1,5468	20	1,5515	30	1,5543

Таблица 2. Форма записи результатов

Загрузка, г		Концентрация инициатора $[I]$ , мас. %	Время полимеризации $\tau$ , мин	$n_D^{20}$	Выход $x$	
мономер	инициатор				г	%

Рассчитанные значения скорости полимеризации при различных концентрациях инициатора вносят в табл. 3.

Таблица 3. Форма записи результатов

Номер опыта п/п	$[I]$ , моль/л	$\lg [I]$	$v$ , моль/(л · с)	$\lg v$

По полученным данным строят график в координатах  $\lg v - \lg [I]$  и по тангенсу угла наклона полученной прямой к оси абсцисс определяют порядок реакции полимеризации по инициатору.

*Задание.* Напишите схемы реакций всех элементарных стадий процесса полимеризации стирола, инициируемого перекисью бензоила, и на основании найденного порядка реакции по инициатору сделайте заключение о механизме обрыва цепей.

## РАБОТА 2.2. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА В МАССЕ В ОТСУТСТВИЕ ИНИЦИАТОРА

*Цель работы:* синтезировать полистирол и определить его свойства.

*Реактивы и приборы:* стирол (свежеперегнанный) – 10 мл; толстостенная ампула (из термостойкого стекла) на 50 мл, пробирки для определения растворимости, вискозиметр, пипетка, резиновая груша.

*Ход работы.* В ампулу с помощью пипетки вносят 10 мл стирола. Ампулу запаивают и помещают в термошкаф при температуре 170 °С и нагревают в течение 3-4 часов. По истечении указанного времени ампулы охлаждают и осторожно вскрывают. Получается твердый прозрачный полистирол в блоке.

*Задание.* Напишите химические реакции, лежащие в основе синтеза. Определите выход полимера к исходному мономеру и молекулярную массу полимера вискозиметрическим методом. Установите растворимость полистирола в различных растворителях.

## РАБОТА 2.3. РАДИКАЛЬНАЯ ЦЕПНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА В МАССЕ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫХОДА ПОЛИМЕРА ВЕСОВЫМ МЕТОДОМ

*Цель работы:* изучить кинетические закономерности протекания радикальной цепной полимеризации стирола.

*Реактивы и приборы:* стирол (свежеперегнанный) – 10 мл; перекись бензоила 0,3; 0,5; 0,7 % от массы мономера; толуол 80 мл; петролейный эфир (этиловый спирт гидролизный) – 400 мл; ампулы с газоотводной трубкой – 3 шт.; колбы конические на 50 мл – 3 шт.; стаканы на 250 мл – 3 шт.; воронка Бюхнера – 1 шт.; бюксы на 50 мл – 3 шт. или чашки Петри; термостат водяной; сушильный шкаф (60-70 °С).

*Ход работы.* На технических весах взвешивают в бюксе ~2 г стирола, добавляют расчетное количество перекиси бензоила и снова взвешивают. По разности масс бюксы со стиролом и бюксы со стиролом и инициатором уточняют содержание последнего. Смесь перемешивают на магнитной мешалке до полного растворения инициатора в стироле и переливают содержимое в одну из ампул (реакционная смесь 1). Аналогично готовят реакционную смесь с двумя другими концентрациями инициатора и разливают содержимое в оставшиеся две ампулы (реакционная смесь 2 и 3). Все три ампулы закрывают пробками с газоотводными трубками и помещают в термостат с температурой 80 °С.

Продолжительность реакции - 4 часа. По окончании реакции ампулы вскрывают, полимер переносят в конические колбы (каждую пробу в свою) с пробкой и растворяют в 20 мл толуола, после чего выливают в стаканы, содержащие 100-150 мл петролейного эфира или гидролизного спирта, высаживая, таким образом, полученный полимер. Осадок полимера отделяют от

осадителя с помощью воронки Бюхнера, промывают осадителем и высушивают до постоянной массы при температуре 60-70 °С.

*Задание.* Напишите химические реакции, лежащие в основе синтеза. В каждом опыте определите выход полимера. Оцените влияние исследуемого фактора на процесс полимеризации стирола.

#### РАБОТА 2.4. РАДИКАЛЬНАЯ ЦЕПНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА В СУСПЕНЗИИ. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

*Цель работы:* изучить кинетические закономерности протекания радикальной цепной полимеризации стирола в суспензии.

*Реактивы и приборы:* стирол свежеперегнанный; перекись бензоила; поливиниловый спирт; вода дистиллированная; пробирка диаметром 45 мм и высотой 190 мм, имеющая боковой отвод и снабженная герметическим затвором, механической мешалкой с электромотором, холодильником (рис. 2); капельная воронка; термометр (100 °С); термостат; воронка Бюхнера; сушильный шкаф; чашка Петри или бюкс на 50 мл.

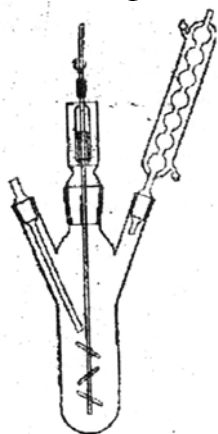


Рис. 1. Схема установки синтеза полистирола суспензионным методом

*Ход работы.* На аналитических весах в бюксе взвешивают 0,2 г перекиси бензоила и добавляют к ней расчетный объем стирола, соответствующий примерно 10 г мономера (плотность стирола 0,9060 г/см<sup>3</sup>). Бюкс снова взвешивается и по разности масс до и после добавления стирола уточняется количество мономера.

В прибор, собранный для полимеризации (см. рис. 2), заливают 60 мл дистиллированной воды, добавляют 0,34 г ПВС и нагревают при перемешивании на водяной бане при температуре 60 °С.

Предварительно подготовленную реакционную смесь перемешивают на магнитной мешалке до полного растворения инициатора в мономере и заливают по каплям через капельную воронку, установленную на приборе, в пробирку, содержащую охлажденный до 20-25 °С водный раствор поливинилового спирта. Добавление реакционной смеси осуществляют при интенсивном перемешивании, регулируя скорость перемешивания таким образом, чтобы стирол разбивался на отдельные шарики, не соединяющиеся друг с другом. Температуру в водяной бане поднимают до 80 или 90, 100 °С в зави-

симости от задания. Температура поддерживается с точностью до  $\pm 2$  °С, время полимеризации - 4 часа. Контролем окончания реакции служит опускание шариков полистирола на дно при остановленной мешалке вследствие увеличения их плотности.

По окончании синтеза продукт извлекают из пробирки, промывают теплой дистиллированной водой, высушивают до постоянной массы при 60 - 70 °С.

*Задание.* Напишите химические реакции основных стадий радикальной цепной полимеризации стирола. Определите выход полимера и оцените влияние температуры на скорость полимеризации стирола.

## РАБОТА 2.5. РАДИКАЛЬНАЯ ЦЕПНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА. ЭМУЛЬСИОННЫЙ СПОСОБ

*Цель работы:* изучить кинетические закономерности протекания радикальной цепной полимеризации стирола в эмульсии.

*Реактивы и приборы:* стирол (свежеперегнанный) – 30 г; вода дистиллированная – 100 мл; олеиновая кислота – 1 г; щелочь – 0,5 г; персульфат калия или аммония – 0,3 г; соляная кислота концентрированная – 25 мл; или другой электролит; 15 %-й водный раствор щелочи для промывки; установка для проведения полимеризации эмульсионным способом (рис. 3); трехгорлая колба на 1 л; обратный холодильник; гидрозатвор; термометр (100 - 150 °С); капельная воронка; стакан на 1 л; мерный цилиндр; бюкса (или стаканчик на 100 мл); воронка Бюхнера.

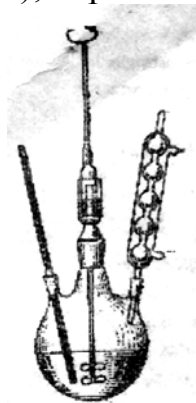


Рис. 2. Схема установки синтеза полистирола эмульсионным способом

*Ход работы.* В трехгорлую колбу заливают 100 мл дистиллированной воды, нагревают ее до 50 °С на водяной бане и при постоянном перемешивании прибавляют предварительно взвешенные 1 г олеиновой кислоты и 0,5 г щелочи. Содержимое перемешивают в течение 10 мин. Одновременно в бюксе взвешивают 30 г стирола и готовят водный раствор персульфата калия (аммония), растворяя 0,3 г соли в 5 мл дистиллированной воды.

Приготовленный мономер заливают в капельную воронку и вносят по каплям в трехгорлую колбу все количество мономера, а затем таким же образом растворенный инициатор. После приготовления реакционной смеси капельную воронку снимают с установки и на ее место вставляют термометр.

Смесь нагревают в течение 6-8 часов при температуре 85 °С. По окончании процесса полимеризации реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры и добавляют в колбу с полученным латексом полимера 25 мл соляной кислоты или другого электролита для разрушения эмульсии и коагуляции полимера. Эмульсию разрушают в течение 3-4 мин при перемешивании, после чего оставляют на 3-4 часа.

После осаждения полимер отделяют от жидкой фазы и промывают на воронке Бюхнера 15 %-м раствором щелочи, а затем – пятикратно дистиллированной водой, нагретой до 50-60 °С. Полимер сушат до постоянной массы при температуре 50-60<sup>0</sup>С и определяют выход полимера.

*Задание.* Напишите реакции полимеризации стирола, лежащие в основе синтеза. Дайте оценку эмульсионному способу полимеризации.

#### РАБОТА 2.6. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА

*Цель работы:* изучить кинетические закономерности протекания радикальной цепной полимеризации акрилонитрила в присутствии окислительно-восстановительной иницирующей системы.

*Реактивы и приборы:* акрилонитрил – 10 г; персульфат аммония 0,201 г; тиосульфат натрия 0,14 г.

Трехгорлая колба с обратным холодильником, мешалкой и термометром, воронка Бюхнера.

*Ход работы.* Навески персульфата и тиосульфата растворяют в 20 мл дистиллированной воды. К раствору постепенно добавляют мономер и при постоянном перемешивании нагревают на водяной бане в течение 1-2 час. Получившийся полимер в виде осадка отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывая водой. Промывные воды не должны содержать сульфат-ионов. Полимер сушат в сушильном шкафу при 60 °С до постоянной массы.

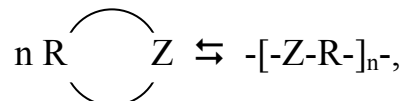
*Задание.* Напишите реакции полимеризации акрилонитрила, лежащие в основе синтеза. Определите выход полимера по отношению к мономеру.

### 3. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

Гетероциклами называются циклические соединения, в молекулу которых, помимо атома углерода, входят и другие атомы.

В отличие от других методов синтеза высокомолекулярных соединений, при образовании полимеров из циклических соединений не изменяется электронная структура химических связей и их общее число в системе, а только изменяется порядок расположения связей.

В общем виде схему процесса можно представить:

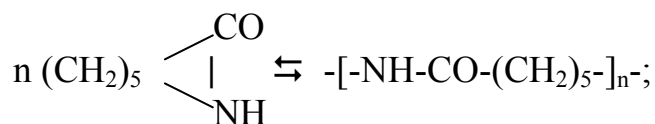


где R – двухвалентный радикал, Z – группа атомов, замыкающая радикал в цикл.

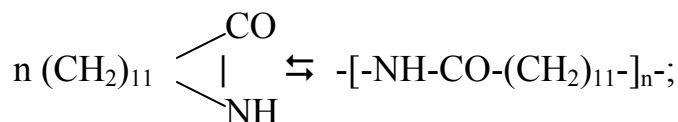
Гетероциклы с числом членов меньше 5 и больше 7 почти полностью превращаются в полимер, а 6-ти членные циклы не полимеризуются. Циклы с числом членов 5 или 7 занимают промежуточное положение.

Реакционная способность гетероцикла определяется его напряженностью. Напряжение в циклах возникает вследствие деформации валентного угла атома углерода (так называемое Байеровское напряжение) и взаимного отталкивания атомов водорода, расположенных достаточно близко и принадлежащих разным атомам углерода (торсионное напряжение).

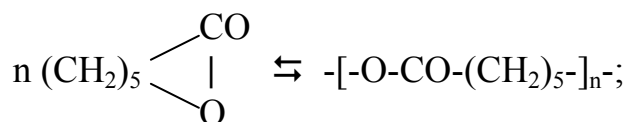
Среди реакций полимеризации гетероциклов наибольший практический интерес представляют реакции получения полиамидов, простых и сложных полиэфиров, например, синтез поликапроамида из  $\epsilon$ -капролактама



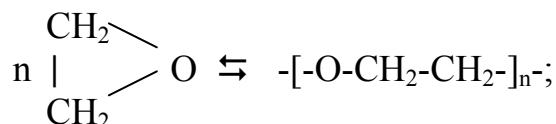
полидодеканамида



поликапролактона



полиоксиэтилена

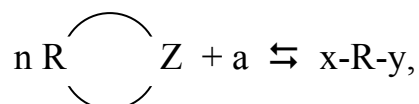


полиокситетраметилен, полиоксиэтиленоксиметилен, полиоксиметилен и полипептидов из производных  $\alpha$ -аминокислот.

Гетероциклы в абсолютно чистом виде кинетически устойчивы и полимеризуются в присутствии веществ, воздействующих на «слабую связь» углерод-гетероатом. Активаторами процесса являются вода, кислоты, основания, щелочные металлы, гидроокиси, соли и катализаторы типа Фриделя-Крафтса ( $\text{BF}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ).

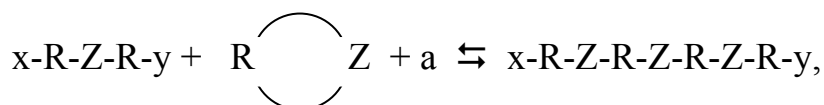
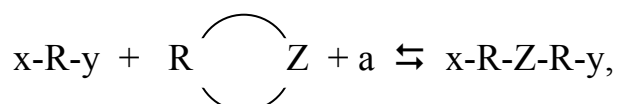
В простейшем случае реакция состоит из следующих стадий:

1) обратимое расщепление исходного циклического мономера

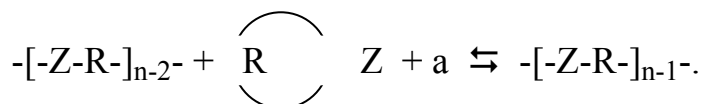


где  $a$  – молекула активатора;  $x$  и  $y$  – функциональные группы, образующиеся при расщеплении связи  $\text{-Z-}$ .

2) взаимодействие мономерного цикла с продуктом расщепления цикла  $\text{x-R-y}$ , а затем с димером, тримером, ...,  $n$ -мером:



.....



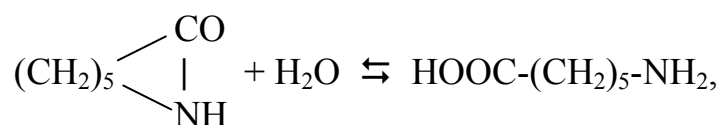
Реакция присоединения, протекающая по механизму ступенчатой полимеризации, идет до достижения термодинамического равновесия.

*Синтез поликапроамида.* Поликапроамид получают из  $\epsilon$ -капролактама путем проведения ряда реакций, протекающих по механизму полимеризации и поликонденсации, приводящих к образованию полиамида (полиамидирование). Этот процесс может происходить только при высоких температурах и в присутствии веществ, ускоряющих синтез поликапроамида. Такие вещества называются активаторами. При нагревании капролактама в отсутствие активаторов поликапроамид не образуется. Это объясняется тем, что энергетические характеристики всех связей в цикле капролактама очень близки и под действием тепловой энергии избирательный разрыв какой-нибудь одной связи маловероятен. Под действием некоторых активаторов (вода, кислоты, основания и некоторые соли) связь углерода с гетероатомом расщепляется с раскрытием цикла. Разрывающаяся при раскрытии кольца капролактама связь  $\text{-CO-NH-}$  при высоких температурах заменяется такой же связью между мономерными остатками с образованием полимера. Это характерная особенность полимеризации многих циклических соединений (сохраняется та же

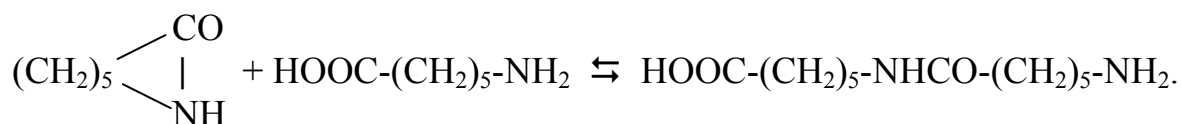
природа химических связей), отличающая ее от поликонденсации и цепной полимеризации.

Полимеризация капролактама в присутствии воды, являющейся активатором, называется гидролитическим полиамидированием.

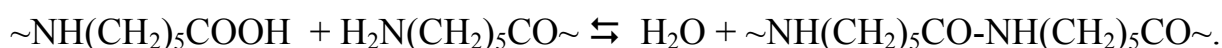
*Гидролитическое полиамидирование капролактама.* Активирующее действие воды при высокой температуре можно схематически представить следующим образом. В начальной стадии реакции в результате взаимодействия мономера с водой в цикле разрывается связь C–N и образуется аминокaproновая кислота



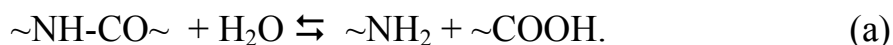
которая реагирует с молекулой капролактама с образованием димера:



Характер связей в образующихся линейных молекулах остается таким же, как в исходном циклическом соединении. Так начинается зарождение цепей полимера, рост которых продолжается путем полимеризации – присоединения капролактама к функциональным концевым группам –NH<sub>2</sub> и –COOH. С увеличением общего числа функциональных групп, активирующих разрушение циклов, скорость суммарной реакции возрастает, а затем начинает уменьшаться по мере приближения к равновесному состоянию. Одновременно может протекать поликонденсация путем реакции амидирования с регенерацией воды (активатора):



В то же время под действием воды происходит гидролиз амидных связей в полимере, в результате уменьшается длина молекул поликапроамида и образуются новые аминогруппы и карбоксильные группы:



Процесс уменьшения длины молекул поликапроамида называется деполиамидированием. Таким образом, при образовании поликапроамида в присутствии воды устанавливаются два независимых равновесия.

Первым достигается равновесие превращения цикла в звено линейного полимера, определяющее выход полимера:





где  $S_n$  – цепь полимера, содержащая  $n$ -звеньев.

С повышением температуры равновесие сдвигается влево и выход полимера уменьшается. Количество активатора, участвующего в процессе полиамидирования капролактама, практически не влияет на равновесный выход полимера.

Несколько медленнее устанавливается равновесие гидролиза амидной связи – амидное равновесие (а), определяющее среднюю молекулярную массу полимера.

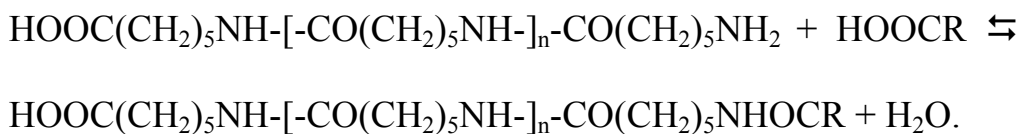
Среднее число мономерных звеньев в цепи поликапроамида является результатом амидного равновесия и зависит от количества активатора, оставшегося при завершении полиамидирования. Чем меньше остается активатора, тем больше средняя степень полимеризации.

Начало процесса полиамидирования характеризуется интенсивным образованием аминокaproновой кислоты; доля остальных реакций при этом незначительна. После этого наблюдается интенсивное образование олигомеров, которые, как и аминокaproновая кислота, обладают способностью ускорять последующий процесс. Поэтому на первых этапах процесса стремятся к достижению максимальной концентрации аминокaproновой кислоты и концевых функциональных групп линейных олигомеров.

В дальнейшем протекает полимеризация, которая заканчивается при достижении равновесия полимер-мономер. Скорость достижения равновесия зависит от концентрации участвующих в реакции функциональных групп и температуры. С их повышением равновесие достигается быстрее. Параллельно с полимеризацией происходит взаимодействие функциональных групп образовавшихся макромолекул путем поликонденсации. На последней стадии процесса рост макромолекул поликапроамида осуществляется в основном за счет реакции поликонденсации.

Удаление воды при поликонденсации сдвигает амидное равновесие в сторону образования дополнительных амидных связей и способствует повышению молекулярной массы поликапроамида. Поэтому важное практическое значение имеет соотношение содержания воды на первых и последних стадиях полиамидирования, обеспечивающее проведение всего процесса за минимальное время. Предусматривается своевременное удаление воды из сферы реакции с целью торможения процесса гидролиза амидных связей и достижения высокой степени полимеризации. Однако это может привести к образованию полимера с увеличенной средней молекулярной массой, который не может быть использован для формования нитей. Средняя степень полимеризации поликапроамида должна быть в пределах 130–250; средняя молекулярная масса – 15000–30000. Для того чтобы получить полимер такой молекулярной массы, нужно вовремя прервать процесс амидирования. Для этого применяют реагенты, ограничивающие (регулирующие) степень полимеризации, которые называют регуляторами. Их добавляют в капролактамы вместе с активаторами. В качестве регуляторов могут быть использованы вещества, способные присоединяться к одной или обоим концевым группам поликапроамида и блокировать их. Для блокировки аминогрупп обычно используют

карбоновые кислоты, которые, присоединяясь к поликапроамиду, образуют замещенные амиды:



Для блокирования карбоксильных групп полиамида применяют щелочи или амины.

В качестве регуляторов могут быть использованы различные вещества: уксусная, адипиновая, бензойная и стеариновая кислоты, едкий натр, уксуснокислый бутиламин и др.

Задаваясь минимальным содержанием воды и применяя регуляторы, можно получить поликапроамид с заданной средней молекулярной массой.

Скорость реакции образования поликапроамида зависит от температуры процесса, который начинается уже при 130-140 °С, но протекает очень медленно. С повышением температуры на 10 °С скорость реакции возрастает в два раза, т. е. в два раза быстрее достигается состояние равновесия. Однако при температуре, превышающей оптимальную (245-260 °С), возрастает скорость обратной реакции. Например, содержание водорастворимых низкомолекулярных веществ в продукте при 250 °С составляет 9-11 %, а при 290 °С достигает 12-12,5 %. (Водорастворимые низкомолекулярные соединения приблизительно на 2/3 состоят из мономера и на 1/3 – из линейных и циклических олигомеров).

При снижении температуры полиамидирования содержание низкомолекулярных соединений в полимере также уменьшится, но при этом уменьшится скорость процесса.

Поликапроамид при высоких температурах очень чувствителен к воздействию кислорода и других активных химических реагентов. Так, в присутствии кислорода воздуха при повышенной температуре между макромолекулами поликапроамида образуются поперечные химические связи, т. е. происходит сшивка полимера.

Без воздействия кислорода, но с повышением температуры расплава наблюдается выделение аммиака с образованием трехмерных структур.

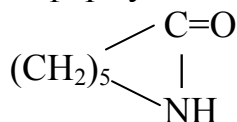
Сшитый полимер теряет способность плавиться. Даже незначительное окисление поликапроамида сопровождается некоторым пожелтением продукта и резким ухудшением его волокнообразующих свойств. Нельзя допускать, чтобы полимер, нагретый до 70 °С, и выше, соприкасался с воздухом. Кроме того, применяются вещества, предохраняющие полимер от окисления при синтезе и последующем его использовании, которые называются антиоксидантами. К числу таких веществ относятся ароматические амины и их производные.

РАБОТА 3. 1. ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ  $\epsilon$ -КАПРОЛАКТАМА.  
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

*Цель работы:* определить скорость полимеризации  $\epsilon$ -капролактама при различных температурах и концентрациях активатора.

*Реактивы:*  $\epsilon$ -капролактама, дистиллированная вода.

*$\epsilon$ -Капролактама* (лактама  $\epsilon$ -аминокапроновой кислоты) – белое кристаллическое вещество. Эмпирическая формула  $C_6H_{11}ON$ ; структурная формула



Свойства  $\epsilon$ -капролактама и характеристики его пожарной опасности приведены в табл. 4 и 5.

Таблица 4. Свойства  $\epsilon$ -капролактама

<i>Наименование показателя</i>	<i>Величина</i>
Молярная масса, г/моль	113,16
Температура, °С	
плавления	69,2
кристаллизации	69,0
кипения (при 101,325 кПа)	268, 5
разложения	305 ÷ 310
Плотность при 80 °С, кг/м <sup>3</sup>	1013,5
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	
порошкообразного продукта	520 ÷ 670
в виде чешуек	670
Показатель преломления $n_D^{20}$	1,4790
Растворимость в воде при 20 °С, г / 100 г раствора	82,0

Таблица 5. Характеристики пожарной опасности  $\epsilon$ -капролактама

<i>Наименование показателя</i>	<i>Величина</i>
Температура, °С	
вспышки	135
самовоспламенения	400
на воздухе, г/м <sup>3</sup>	20
Границы взрываемости для жидкого $\epsilon$ -капролактама, °С	
нижняя	135
верхняя	180,5

$\epsilon$ -Капролактамы – токсичное горючее вещество. Воздух, содержащий капролактамы, раздражает слизистые оболочки, при попадании на кожу может вызвать дерматит, а при попадании в организм – судороги и изменения со стороны нервной системы и внутренних органов. Предельно допустимая концентрация аэрозоля капролактама в воздухе рабочей зоны производственных помещений  $10 \text{ мг/м}^3$ .

*Приборы и оборудование:* термостойкие стеклянные ампулы; термошкаф; термостат для синтеза; коническая колба на 100 мл с пробкой; весы аналитические; микропипетка (1 мл); установка для вакуумирования и запаивания ампул; обратный холодильник; круглодонная колба на 250 мл; бюксы на 20 мл.

*Ход работы.* В коническую колбу с пробкой на 100 мл взвешивают  $29 \div 31$  г  $\epsilon$ -капролактама с точностью  $\pm 0,0002$  г. Затем к  $\epsilon$ -капролактаму добавляют расчетное количество воды (1% от массы капролактама) и снова взвешивают. По разности весов до и после добавления воды уточняют содержание воды в реакционной смеси. Закрытую пробкой колбу с реакционной смесью помещают в термошкаф с температурой  $70^\circ\text{C}$  и выдерживают смесь до полного расплавления капролактама.

Содержимое в колбе перемешивают и разливают в три предварительно нагретые до  $70^\circ\text{C}$  ампулы. Затем ампулы закрывают пробками, обернутыми в фольгу, и снова выдерживают в термостате при  $70^\circ\text{C}$  до полного стекания реакционной смеси со стен ампул, после чего ампулы охлаждают до полной кристаллизации  $\epsilon$ -капролактама.

Для ускорения процесса кристаллизации можно ампулы охлаждать проточной водой или поместить в стакан, содержащий холодную воду с кусками льда.

Готовые ампулы вакуумируют (предварительно с помощью газовой горелки изготовив на них шейки для вакуумирования и перепайки) в течение 10 мин и запаивают, не отключая вакуума.

Подготовленные таким образом и разделенные на две части образцы помещают в предварительно нагретые термостаты до температур  $230 \pm 2^\circ\text{C}$  и  $250 \pm 2^\circ\text{C}$ . Продолжительность синтеза: 5, 10, 15 и 20 ч при  $230^\circ\text{C}$  и 4, 6, 8 и 10 ч при  $250^\circ\text{C}$ .

Полученный полимер охлаждают, измельчают в стружку и анализируют на содержание низкомолекулярных соединений (НМС).

**ВНИМАНИЕ. Работы на газовой горелке, операции вакуумирования и измельчения с использованием токарного станка, синтез полимера проводит учебно-вспомогательный персонал.**

*Определение низкомолекулярных соединений.* Навеску полимера 0,4-0,5 г, высушенную в вакуумном шкафу при  $60^\circ\text{C}$  (или при  $100^\circ\text{C}$  при атмосферном давлении) до постоянной массы, помещают в круглодонную колбу емкостью 250 мл с обратным холодильником и заливают 100 мл дистиллированной воды и кипятят в течение 2-х часов с момента закипания. После чего стружку

отделяют от экстракта, помещают в бюкс и сушат до постоянной массы при 60 °С в условиях вакуума (или при 100 °С при атмосферном давлении). По достижению постоянной массы, бюкс взвешивают и по разности масс бюкса с полимером и чистого бюкса, находят массу полимера.

Содержание НМС в %:

$$[\text{НМС}] = \frac{M_0 - M_1}{M_0} 100,$$

где  $M_0$  – масса сухого полимера до экстракции, г;

$M_1$  – масса сухого полимера после экстракции, г.

Выход полимера в %:

$$\eta = \left( 1 - \frac{[\text{НМС}]}{100} \right) 100.$$

*Задание.* Написать схемы реакций образования поликапроамида. Построить зависимость выхода полимера от времени полимеризации при различных температурах. Объяснить полученные результаты.

### РАБОТА 3. 2. ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ $\epsilon$ -КАПРОЛАКТАМА. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АКТИВАТОРА

По приведенной в работе 3.1 методике приготовить четыре реакционных смеси, содержащих 1; 0,5; 0,25 и 0,01 % воды от массы  $\epsilon$ -капролактама. Каждой реакционной смеси должно быть приготовлено по 3 ампулы. Готовые ампулы поместить в термостат с температурой  $255 \pm 1^\circ\text{C}$  и вести синтез в течение 8 часов, вынимая через каждые 2 часа, начиная с 4-х часов синтеза по одной ампуле каждой концентрации активатора.

Таким образом, имеем пробы, отобранные после 4, 6, и 8 часов синтеза.

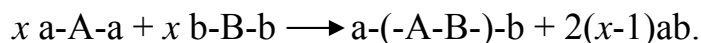
Полученный полимер анализируют на содержание низкомолекулярных соединений по вышеописанной методике.

*Задание.* Написать схемы реакций образования поликапроамида. Построить зависимость выхода полимера от времени полимеризации при различных концентрациях воды в реакционной смеси. Объяснить полученные результаты.

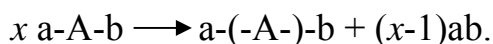
#### 4. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

Поликонденсацией называется процесс образования полимеров из бифункциональных мономеров, сопровождающийся выделением побочных низкомолекулярных соединений (воды, спирта, аммиака, хлористого водорода и др.). Такое определение справедливо, но не является общим, так как известны реакции, которые подчиняются всем закономерностям поликонденсации, но происходят без выделения низкомолекулярных веществ. При поликонденсации элементный состав звеньев полимера не совпадает с элементным составом исходных веществ. Характерной особенностью поликонденсации является то, что наращивание цепи может происходить как путем взаимодействия молекулы мономера с молекулой полимера или олигомера, так и в результате взаимодействия последних друг с другом. При поликонденсации можно остановить реакцию путем охлаждения на любой стадии и выделить промежуточные продукты.

В общем виде поликонденсация двух бифункциональных веществ может быть изображена следующим уравнением:



Для случая, когда обе функциональные группы входят в состав одной и той же молекулы, уравнение поликонденсации имеет вид:



Все известные поликонденсационные процессы подразделяют на две группы – равновесную и неравновесную поликонденсации, отличающиеся характером основных реакций и величиной константы равновесия.

Под равновесной поликонденсацией понимают процесс синтеза полимеров, характеризующийся небольшим значением констант равновесия и скорости процесса и обратимым характером превращений. Процесс равновесной поликонденсации представляет собой сложную систему реакций обмена, синтеза и деструкции, которую называют поликонденсационным равновесием.

Неравновесная поликонденсация обычно характеризуется большими константами равновесия и скорости. Однако в ряде случаев неравновесная поликонденсация протекает сравнительно медленно; образующиеся полимеры стойки в условиях данной реакции и не способны к гидролизу и иным деструктивным превращениям, что и обуславливает необратимый характер всего процесса. Примером таких реакций являются дегидрополиконденсация, полирекомбинация и полициклизация.

Величина константы равновесия зависит не только от вида реакции, но подчас значительно изменяется и от химического строения исходных веществ. На константу равновесия могут существенное влияние оказывать температура реакции и реакционная среда. При сильно различающихся энергиях

активации прямой и обратной реакций процесс при одних температурах может быть равновесным, тогда как при других – неравновесным.

Поликонденсация – многостадийный процесс, каждая ступень которого является элементарной реакцией взаимодействия функциональных групп. Реакция поликонденсации бифункциональных соединений приводит к образованию линейных полимеров, соединения с функциональностью больше двух образуют полимеры разветвленного и пространственного строения, причем число функциональных групп макромолекулы возрастает по мере прохождения реакции. Реакционная способность функциональных концевых групп не изменяется при росте полимерной цепи.

Равновесие между образующимися связями макромолекулы полимера, выделяющимся при поликонденсации простейшим веществом и свободными функциональными группами, определяет молекулярную массу полимера. Смещение равновесия путем удаления из сферы реакции выделяющегося при конденсации низкомолекулярного вещества способствует получению полимера с большей молекулярной массой. Принимая, что константы равновесия  $k$  на всех стадиях реакции поликонденсации постоянны, можно найти зависимость между максимальной степенью полимеризации  $P$ , константой равновесия  $k$  и концентрацией низкомолекулярного вещества. Эта зависимость описывается формулой:

$$P = (k/n)^{0,5},$$

где  $n$  – мольная доля низкомолекулярного вещества, выделяющегося при поликонденсации.

В настоящее время разработаны следующие способы проведения поликонденсации: в расплаве, в растворе, в растворе с выпадением образующегося полимера, в эмульсии, на границе раздела фаз, в твердой фазе.

В каждом из этих способов поликонденсации реализуются особые, отличные от другого способа условия протекания стадий поликонденсационного процесса. Это позволяет выбирать оптимальный способ поликонденсации с учетом реакционной способности исходных мономеров и других их свойств, а также свойств образующегося полимера и других факторов.

Для плодотворного использования того или иного способа поликонденсации очень важно определить место протекания процесса и его отдельных стадий, т.е. определить реакционную зону. При этом различные стадии процесса могут протекать в разных местах системы.

Поликонденсация в расплаве является наиболее изученным и наиболее широко применяемым в настоящее время промышленным способом поликонденсации. Ее проводят в отсутствие растворителя и в случае устойчивости исходных компонентов и полимера при температуре плавления, обычно при 200-280 °С. Процесс осуществляют в атмосфере инертного газа для уменьшения вероятности протекания побочных реакций (окисления, деструкции), а заканчивают его обычно в вакууме для полного удаления низкомолекулярного вещества, выделяющегося при поликонденсации.

Достоинством этого способа являются отсутствие необходимости удаления из полимера растворителя и его регенерации, высокий выход полимера и его высокая степень чистоты, сравнительная простота технологической схемы и возможность использования полимера в виде расплава для формирования волокон и пленок, а также возможность получения полимеров из мономеров с пониженной реакционной способностью.

К недостаткам данного способа поликонденсации относят большую продолжительность процесса и проведение при высоких температурах, а, следовательно, необходимость использования термически стойких мономеров и возможность протекания деструктивных процессов в полимере.

При поликонденсации в растворе мономеры находятся в растворенном состоянии, а образующийся полимер может быть полностью или частично растворим или нерастворим в реакционной среде. В случае, когда в растворителе растворяется только мономер, полимер, по мере образования, выпадает в осадок и его выделяют фильтрацией или центрифугированием. При этом молекулярная масса полимера невысока. А когда в растворителе растворяется полимер, то его используют без выделения.

К используемому растворителю предъявляется ряд требований: молекула растворителя не должна содержать реакционноспособных групп, растворитель должен хорошо растворять образующийся полимер и как можно меньше растворять выделяющиеся при реакции низкомолекулярные вещества.

Преимуществом поликонденсации в растворе является возможность проведения реакции при более низких температурах и отсутствие необходимости использования инертного газа или вакуума. Этот способ может быть использован для поликонденсации мономеров, разлагающихся при плавлении.

Недостатком служит трудность удаления из полимера растворителя и необходимость его регенерации. Поликонденсация в растворе протекает только в присутствии катализаторов. Также сюда можно отнести и тот факт, что из-за использования мономеров в сравнительно малых концентрациях наблюдается малая производительность оборудования.

Поликонденсация, сопровождаемая самопроизвольным выделением полимера из раствора, очень похожа на обычную поликонденсацию в растворе. Отличие заключается в том, что в ходе процесса образующийся полимер самопроизвольно выделяется из реакционной среды из-за ее недостаточной растворяющей способности по отношению к полимеру. Основным недостатком данного способа является то, что самопроизвольное выделение полимера из раствора обычно приводит к прекращению процесса поликонденсации и получению полимера с меньшей молекулярной массой.

Эмульсионная поликонденсация протекает в двухфазных системах, в которых реакционной зоной является полный объем одной из фаз. При этом лимитирующей стадией процесса является химическая реакция образования макромолекул, поскольку процессы массопереноса и диффузии в эмульсионных системах протекают быстрее, чем химическая реакция. Для эмульсион-



ной поликонденсации характерна локализация реакционной зоны по всему объему реакционной фазы и лимитирование скорости кинетическими факторами. Особенности эмульсионной поликонденсации обусловлены ее двойственной природой: с одной стороны – это процесс поликонденсации в гетерогенных системах, с другой – протекание процесса как бы в растворе, т.е. каплю эмульсии можно рассматривать как аналог колбы (реактора) в случае поликонденсации в растворе.

Достоинством данного способа является хороший массообмен, высокие скорости процесса и получение маловязких текучих реакционных масс. Недостатком служит точность дозирования мономеров, интенсивное перемешивание и регенерация растворителя.

Межфазная поликонденсация протекает на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей или жидкости и газа. Это необратимый гетерогенный процесс, скорость которого лимитируется скоростью диффузии реагентов к поверхности раздела фаз. Полимер в виде пленки или хлопьев образуется на границе раздела фаз и непрерывно удаляется из зоны реакции, процесс ведут до полного исчерпания мономеров.

Достоинством этого способа являются высокие скорости и низкие температуры реакции, при этом образуется полимер с более высокой молекулярной массой, чем аналогичные соединения, полученные при других методах поликонденсации. Недостатком межфазной поликонденсации является применение растворов исходных мономеров с очень низкой концентрацией, что затрудняет получение крупных количеств полимера, а также необходимость использования и регенерации больших объемов растворителей. Кроме этого, таким образом полученные полимеры имеют очень низкие физико-механические показатели.

Поликонденсация в твердой фазе протекает с высокой скоростью вблизи температуры плавления мономеров, причем ее скорость резко возрастает по мере приближения к температуре плавления. Данный метод в основном используют для получения полимеров из мономеров, разлагающихся в процессе плавления. Экспериментально установлена зависимость скорости поликонденсации от размера кристаллов мономеров: с увеличением их размера возрастает как средняя, так и максимальная скорость поликонденсации.

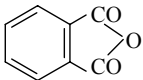
В твердой фазе возможна также и совместная поликонденсация различных мономеров. Реакцию поликонденсации на поверхности раздела фаз можно проводить с использованием одной из фаз в кристаллическом состоянии. Твердофазная поликонденсация в чистом виде на практике почти не применяется, но может использоваться в комбинированных процессах получения и отверждения олигомеров.

Способ и условия поликонденсации оказывают влияние на свойства получаемых полимеров. Естественно основные свойства полимеров обусловлены строением исходного мономера. Однако некоторые особенности химического и физического строения цепи могут зависеть от способа и условий поликонденсации.

## ХАРАКТЕРИСТИКА СОЕДИНЕНИЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТАХ

Этиленгликоль  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  – бесцветная гигроскопичная жидкость без запаха, смешивается с водой в любых соотношениях. Температура кипения  $197,4^\circ\text{C}$ .

Глицерин  $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$  – вязкая гигроскопичная жидкость без запаха, смешивается с водой в любых соотношениях. Температура кипения  $293^\circ\text{C}$ .

Фталевый ангидрид  – бесцветные игольчатые кристаллы.

Температура плавления  $233-235^\circ\text{C}$ .

Адипиновая кислота  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$  – белый кристаллический порошок, хорошо растворимый в спирте, горячей воде. Температура плавления  $151^\circ\text{C}$ , температура кипения  $265^\circ\text{C}$  при  $13,3\text{ кПа}$ .

Дихлорангидриды дикарбоновых кислот:

а) адипиновой  $\text{ClCO}(\text{CH}_2)_4\text{COCl}$  – температура кипения  $121-122^\circ\text{C}$  при  $1,6\text{ кПа}$ ;

б) себациновой  $\text{ClCO}(\text{CH}_2)_8\text{COCl}$  – температура кипения  $145-146^\circ\text{C}$  при  $0,4\text{ кПа}$ .

Гексаметилендиамин  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$  – блестящие бесцветные кристаллы с резким запахом аммиака. Температура кипения  $205^\circ\text{C}$ , температура плавления  $42^\circ\text{C}$ , легко окисляется и поглощает  $\text{CO}_2$  из воздуха.

### РАБОТА 4.1. СИНТЕЗ ПОЛИЭФИРА ИЗ ФТАЛЕВОГО АНГИДРИДА И ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

*Цель работы:* получить сложный полиэфир на основе фталевого ангидрида и этиленгликоля. Определить особенности протекания равновесной поликонденсации в необратимом режиме.

*Реактивы:* фталевый ангидрид – 37 г, этиленгликоль – 16 г.

*Приборы и оборудование:* грушеобразная трехгорлая колба вместимостью 250 мл с термометром и механической мешалкой, ловушка Дина-Старка с обратным холодильником, электрический колбонагреватель, фарфоровая чашка, лист целлофана.

*Ход работы.* В колбу прибора (рис. 3) помещают фталевый ангидрид и этиленгликоль. Смесь нагревают с обратным холодильником до  $130^\circ\text{C}$  в колбонагревателе, изредка помешивая мешалкой, лопасти которой расположены по всей высоте колбы. Через 1–1,5 ч смесь становится совершенно однородной и превращается в клейкий некристаллизующийся сироп. После этого температуру постепенно повышают до  $180^\circ\text{C}$  и поддерживают на этом уровне приблизительно в течение 4 часов. Сиропообразная масса по мере дальнейшего нагревания начинает постепенно превращаться в вязкую смолу, ко-

торая при охлаждении отвердевает. Выделившаяся вода собирается в ловушке. Количество воды фиксируется.

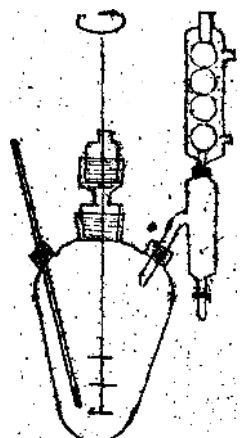


Рис. 3. Прибор для поликонденсации легковогоняющихся веществ

Примерно за час до конца реакции через небольшие промежутки времени отбирают стеклянной палочкой пробы расплава и переносят их на лист жести. Когда взятая проба при остывании затвердевает, реакцию считают оконченной. Затем расплав в горячем состоянии выливают в фарфоровую чашку, покрытую листом целлофана. После охлаждения определяют массу полученного продукта.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНОГО ЧИСЛА.** Метод основан на растворении полиэфира в ацетоне и титровании 0,1 н раствором гидроксида калия в этаноле.

*Реактивы:* гидроксид калия, 0,1 н раствор в этаноле; ацетон, хч; крезоловый красный, 0,1 %-ный раствор в этаноле.

*Ход определения.* Навеску полиэфира 0,2 г (точность взвешивания 0,0002 г) помещают в коническую колбу (емкостью 100 мл), добавляют 15 мл ацетона и ведут растворение при комнатной температуре. После полного растворения навески прибавляют 2 капли крезолового красного и титруют спиртовым раствором гидроксида калия до перехода окраски раствора от желтой к красной. Параллельно титруют холостую пробу.

*Расчет.* Кислотное число *К. Ч.* (мг КОН/г) вычисляют по формуле

$$К. Ч. = 5,61(V_1 - V_2)K/m,$$

где  $V_1$  – объем 0,1 н раствора гидроксида калия, израсходованного на титрование пробы, мл;  $V_2$  – объем 0,1 н раствора гидроксида калия, израсходованного на титрование холостой пробы, мл;  $K$  – поправочный коэффициент;  $m$  – масса полиэфира, г. По кислотному числу может быть рассчитано содержание карбоксильных групп в молях на грамм полимера:

$$[COOH] = К. Ч./56000.$$

*Задание.*

1. Написать схему реакции образования сложного полиэфира.
2. Определить выход продукта и его кислотное число.
3. Рассчитать кислотное число исходной реакционной смеси.
4. Определить степень завершенности реакции.
5. Рассчитать среднечисленную молекулярную массу полиэфира.

## РАБОТА 4.2. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИЭФИРА ИЗ ФТАЛЕВОГО АНГИДРИДА И ГЛИЦЕРИНА

*Цель работы:* получить сложный полиэфир на основе фталевого ангидрида и глицерина. Определить особенности протекания равновесной поликонденсации в необратимом режиме.

*Реактивы:* фталевый ангидрид - 27,7 г; глицерин - 11,5 г; ацетон.

*Приборы и оборудование:* прибор для поликонденсации легковозгоняющихся веществ (рис. 3), колбонагреватель, стеклянная палочка, фарфоровая чашка, лист целлофана.

*Ход работы.* В реакционную колбу прибора помещают фталевый ангидрид и глицерин, соединяют с обратным холодильником и нагревают в колбонагревателе до 180 °С при периодическом перемешивании. По мере нагревания неоднородная вначале смесь начинает постепенно превращаться в однородную массу, а через 1,5-2 часа от начала нагревания продукт приобретает вид густого некристаллизующегося сиропа, вязкого даже в холодном состоянии. После 3 часов нагревания отбирают через каждые 15 минут стеклянной палочкой небольшие пробы расплава, помещают их в пробирки и растворяют в холодном ацетоне. Как только проба начинает плохо растворяться, нагревание прекращают, расплав в горячем состоянии выливают в фарфоровую чашку, покрытую листом целлофана, и дают ему охладиться. В результате образуется твердый бесцветный стеклообразный продукт. Определяют массу полученного продукта.

*Определение кислотного числа* (см. работу 4.1).

*Задание.*

1. Написать схему реакции образования сложного полиэфира.
2. Определить выход продукта и его кислотное число.
3. Рассчитать кислотное число исходной реакционной смеси.
4. Определить степень завершенности реакции.
5. Рассчитать среднечисленную молекулярную массу полиэфира.

## РАБОТА 4.3. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИЭФИРА ИЗ АДПИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

*Цель работы:* получить сложный полиэфир на основе адипиновой кислоты и этиленгликоля. Определить скорость протекания равновесной поликонденсации в необратимом режиме.

*Реактивы:* адипиновая кислота – 14,62 г (0,1 моль); этиленгликоль – 6,83 г (0,11 моль).

*Приборы и оборудование:* прибор для поликонденсации легковозгоняющихся веществ (рис. 3), колбонагреватель, стеклянная палочка, кониче-

ские колбы вместимостью 250 мл (4 шт.), фарфоровая чашка, лист целлофана.

*Ход работы.* В колбу загружают адипиновую кислоту и этиленгликоль, затем смесь медленно нагревают до 190-200 °С при включенной мешалке. Для изучения кинетики процесса поликонденсации через каждый час после получения однородной смеси определяют кислотное число. Для определения кислотного числа отбирают пробы (0,2 г). Реакцию прекращают по достижении кислотного числа равного 30-40 мг КОН/г. Горячую смолу выливают в фарфоровую чашку, покрытую листом целлофана, охлаждают и измельчают. Определяют массу полученного продукта.

*Определение кислотного числа* (см. работу 4.1).

*Задание.*

1. Написать схему реакции образования сложного полиэфира.
2. Определить выход продукта.
3. Рассчитать кислотное число исходной реакционной смеси.
4. Определить кислотное число реакционных проб и продукта.
5. Определить зависимость степени завершенности реакции от времени ее протекания.
6. Рассчитать среднечисленную молекулярную массу полиэфира.

#### РАБОТА 4.4. СИНТЕЗ ПОЛИАМИДА ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ

*Цель работы:* получить полиамид методом поликонденсации на границе раздела фаз.

*Реактивы:* дихлорангидрид адипиновой кислоты – 2,6 мл; дихлорангидрид себациновой кислоты – 3 мл; тетрахлорид углерода – 130 мл; гексаметилендиамин – 4,34 г; раствор 3 г NaOH в 167 г воды.

*Приборы и оборудование:* установка для приема и промывки нити; пипетка; химический стакан объемом 0,5 л; мерный цилиндр; коническая колба объемом 100 мл; капельная воронка; 1 % водный раствор соляной кислоты; 1 % водный раствор NaOH.

*Ход работы.*

*Приготовление раствора дихлорангидридов адипиновой и себациновой кислот в тетрахлориде углерода.* 2,6 мл дихлорангидрида адипиновой кислоты и 3 мл дихлорангидрида себациновой кислоты с помощью пипетки помещают в стакан с 130 мл тетрахлорида углерода, добавленным с помощью мерного цилиндра.

*Приготовление водного раствора гексаметилендиамина и щелочи.* В коническую колбу помещают 4,34 г гексаметилендиамина и приливают водный раствор NaOH (3 г NaOH в 167 г воды).

*Синтез полиамида.* К полученному раствору смеси дихлорангидридов себаценовой и адипиновой кислот через капельную воронку, установленную над трубкой, выливают 170 мл предварительно приготовленного водного раствора, содержащего 4,34 г гексаметилендиамина и 3 г NaOH. Тотчас же на поверхности жидкости образуется нить, которую захватывают пинцетом и направляют на систему нитепроводящих валиков, а затем в стакан с 1 % водным раствором соляной кислоты. Готовый полимер промывают дистиллированной водой, затем 1 % водным раствором NaOH, снова промывают водой, высушивают на воздухе, а затем в вакууме при 80 °С. Определяют массу полученного продукта.

*Задание:* написать схему реакции образования полиамида, определить выход полимера.

#### РАБОТА 4.5. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИАМИДА ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ В СИСТЕМЕ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ

Цель работы: получить полиамид методом поликонденсации на границе раздела фаз.

*Исходные материалы:* дихлорангидрид себаценовой кислоты – 10,3 г; тетрахлорид углерода – 160 мл; гексаметилендиамин – 5,0 г; раствор 3,52 г NaOH в 400 г воды.

*Приборы и оборудование:* колба объемом 0,5 л; механическая мешалка; капельная воронка; коническая колба объемом 200 мл, мерный цилиндр; стеклянный фильтр.

*Ход работы.*

*Приготовление раствора гексаметилендиамина.* В колбу, снабженную капельной воронкой и механической мешалкой, помещают водный раствор NaOH и приливают 5,0 г гексаметилендиамина.

*Приготовление раствора дихлорангидрида себаценовой кислоты.* В коническую колбу с помощью мерного цилиндра помещают 160 мл тетрахлорида углерода, затем прибавляют 10,3 г дихлорангидрида себаценовой кислоты.

*Синтез полиамида.* Включают мешалку и добавляют из капельной воронки в течение 30 с раствор дихлорангидрида себаценовой кислоты в тетрахлориде углерода. После нескольких минут перемешивания полимер выпадает из раствора, его отфильтровывают на стеклянном фильтре, промывают водой до отсутствия соли и щелочи. Гранулы полимера высушивают на воздухе, а затем в вакууме при 80 °С. Определяют массу полученного продукта.

*Задание:* написать схему реакции образования полиамида, определить выход полимера.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Блиничева, И.Б. Физика и химия волокнообразующих полимеров : учеб. пособие / И.Б. Блиничева, Л.Н. Мизеровский, Л.В. Шарнина ; под ред. Б.Н. Мельникова ; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново, 2005. – 375 с.
2. Семчиков, Ю.Д. Высокомолекулярные соединения : учеб. для вузов / Ю.Д. Семчиков. – Н. Новгород : Издательство Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского; – М.: Издательский центр «Академия», 2003. – 368 с.
3. Практикум по химии и физике полимеров: учеб. изд. / Н.И. Аввакумова [и др.] ; под ред. В.М. Куренкова. – М.: Химия, 1990. – 304 с.
4. Стрепихеев, А.А. Основы химии высокомолекулярных соединений / А.А. Стрепихеев, В.А. Деревицкая, Г.Л. Слонимский ; – Изд. 3-е ; – М.: Химия. 1976, 437с.
5. Лосев, И.П. Химия синтетических полимеров / И.П. Лосев, Е.Б. Тростянская ; – М.: Химия. 1971, 646 с.
6. Киреев, В.В. Высокомолекулярные соединения / В.В. Киреев ; – М.: Высш. школа. 1992, 432 с.
7. Геллер, Б.Э. Практическое руководство по физико-химии волокнообразующих полимеров: учеб. пособие для вузов / Б.Э. Геллер, А.А. Геллер, В.Г. Чиртулов ; – М.: Химия, 1996. – 433 с.
8. Кулезнев, В.Н. Химия и физика полимеров / В.Н. Кулезнев, В.А. Шершнев ; – М.: Химия. 1988, 312 с.
9. Основные определения терминов, относящихся к полимерам (рекомендации ИЮПАК, 1974г.) // Высокомолекулярные соединения, А20, №5. С. 1167 - 1177, 1178 – 1197.
10. Номенклатура регулярных однотяжных и квазиоднотяжных неорганических и координационных полимеров (рекомендации ИЮПАК, 1984 г.) // Высокомолекулярные соединения, 1986. А28. №5. с.1096