

Министерство образования и науки Российской Федерации
Калужский филиал Федерально-
го государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования
«Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (националь-
ный исследовательский университет)»
(КФ МГТУ им. Н.Э. Баумана)

Шубин Н.Е., А.С. Гордеев, А.Ю. Логинова

Химия и технология полимеров

Лабораторный практикум
по дисциплине
«Химия полимеров», «Химия композиционных материалов»

Калуга, 2018

УДК 541.64

ББК 24.72

Методические указания к лабораторному практикуму по курсу «Химия полимеров» и «Химия композитных материалов», издаются в соответствии с учебным планом для следующих направлений подготовки и специальностей КФ МГТУ им. Баумана: 23.05.01

Указания рассмотрены и одобрены:

Кафедрой «Химия» (ФН6-КФ)

протокол № 9 от 24.10 2018
Зав. кафедрой ФН6-КФ Шубин Н. Е.

Методической комиссией факультета ФНК

протокол № 2 от 28 декабря 2018
Председатель методической комиссии Анфилов К. Л.

Методической комиссией КФ МГТУ им. Н.Э. Баумана

протокол № 3 от 03.04 2018
Председатель методической комиссии Перерва О. Л.

Рецензент: д. х. н., доцент кафедры

«Химия» КГУ им. К. Э. Циолковского Авдеев Я. Г.

Авторы:

Шубин Н. Е.
Гордеев А. С.
Логинова А. Ю.

Аннотация.

В методических указаниях содержатся необходимые теоретические сведения, порядок выполнения лабораторных работ и контрольные вопросы по курсам «Химия полимеров», «Химия композитных материалов».

© КФ МГТУ им. Н.Э. Баумана

© Шубин Н.Е.

© Гордеев А.С.

© Логинова А.Ю.

СОДЕРЖАНИЕ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 1 ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	5
1.1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ.....	5
1.2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	21
1.3. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ.....	22
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 2 ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРА ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ.....	23
2.1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ.....	23
2.2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	33
2.3. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ.....	35
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 3 ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА.....	36
3.1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ.....	36
3.2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	45
3.3. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ.....	47
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 4 ЭМУЛЬСИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА.....	48
4.1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ.....	48
4.2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	60
4.3. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ.....	62
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 5 СИНТЕЗ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ.....	64
5.1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ.....	64
5.2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	68
5.3. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ.....	69
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 6 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭПОКСИДНОГО ЧИСЛА И ЭПОКСИДНОГО ЭКВИВАЛЕНТА ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ.....	70
6.1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ.....	70
6.2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	72
6.3. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ.....	73
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 7 ОТВЕРЖДЕНИЕ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ.....	74
7.1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ.....	74

7.2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	83
7.3. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ.....	84
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 8 ПОЛУЧЕНИЕ СЛОИСТОГО ПЛАСТИКА НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО.....	86
8.1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ.....	86
8.2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	95
8.3. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ.....	95
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 9 ПОЛУЧЕНИЕ ВСПЕНЕННОГО ПОЛИУРЕТАНА.	97
9.1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ.....	97
9.2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	115
9.3. Контрольные вопросы.....	117
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 10 ОТВЕРЖДЕНИЕ АКРИЛОВЫХ СМОЛ.....	118
10.1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ.....	118
10.2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	134
10.3. Контрольные вопросы.....	136
ЛИТЕРАТУРА.....	136

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 1

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ.

Цель работы: формирование практических навыков экспериментальных исследований в области химии и технологии полимеров и композитных материалов на полимерной основе с использованием современных приборов и методов.

Задачи: изучить характер горения и остатков после сгорания различных полимеров. Составить таблицу свойств для качественного определения полимеров.

1.1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Задача практической идентификации полимера заключается в том, чтобы с достаточной степенью вероятности определить вид полимерного материала. Этого обычно бывает достаточно для решения широкого спектра прикладных задач.

Необходимость практической идентификации вызвана рядом важных причин:

1. При конструировании нового изделия по образцу требуется установить вид материала, из которого изготовлен существующий аналог, и выбрать материал, обеспечивающий новому изделию конкурентное превосходство.

2. При использовании сырья без надлежащих характеристик требуется установление его вида, а лучше марки.

3. Необходимость постоянного контроля входящего сырья на предмет его соответствия технической документации.

4. При переработке вторичного сырья, которое часто оказывается разнородным, необходимо четко установить природу материала.

Примерный алгоритм идентификации полимерного материала выглядит следующими образом.

1. Установление группы, к которой относится материал – термопласт или реактопласт.

2. Установление вида полимерной основы.

3. Оценка содержания и вида наполнителя.

4. Оценка наличия модификаторов.

Существуют два подхода к идентификации в зависимости от уровня сложности используемых методов и достоверности получаемых результатов. Первый подход ограничивается использованием простых

методов, в том числе основанных на органолептических признаках. Второй подход основан на использовании сложного лабораторного оборудования и заключается в системном анализе с получением довольно сложных в интерпретации результатов.

Упрощенная оценка включает определение группы полимера (термопласт, реактопласт), определение плотности и испытание на горение. На практике в основном используется тест на горение, а плотность определяют при необходимости.

Распознавание полимеров по характеру поведения при нагревании и горении является довольно простым, и в то же время достаточно точным методом качественного определения природы полимеров. Метод основан на визуальном наблюдении за поведением образца при внесении его в верхнюю часть пламени. По мере нагревания образцы термопластов постепенно размягчаются и плавятся, а реактопласты не размягчаются и не плавятся. Поэтому по отношению к нагреванию можно определить класс полимеров (термопласты или реактопласты). При дальнейшем нагревании образца происходит его загорание. Характер пламени является важным признаком полимера. В ходе сжигания следует обратить внимание на цвет пламени, его яркость, выделение дыма, звук, который сопровождает горение. Например, одни полимеры ярко вспыхивают и интенсивно сгорают (почти без копоти), другие, наоборот, сильно коптят, третьи воспламеняются с трудом. Горение или нагревание сопровождается выделением продуктов разложения, которые обладают специфичным для отдельных полимеров запахом. Таким образом, по набору косвенных признаков, можно идентифицировать полимер.

Схема идентификации приведена в приложении 1.

Ниже приводится характеристика свойств наиболее важных полимеров:

1. Политетрафторэтилен (фторопласт-4, тефлон) – ПТФЭ, PTFE.

Белое, в тонком слое прозрачное вещество, по виду напоминающее парафин или полиэтилен. Плотность $2,22 \text{ г/см}^3$. Обладает высокой тепло- и морозостойкостью, остается гибким и эластичным при температурах от -70 до $+270$ °С, прекрасный изоляционный материал. Тефлон обладает очень низкими поверхностным натяжением и адгезией и не смачивается ни водой, ни жирами, ни большинством органических растворителей. По своей химической стойкости превосходит все известные синтетические материалы и благородные металлы. Не

разрушается под влиянием щелочей, кислот и даже смеси азотной и соляной кислот. Разрушается расплавами щелочных металлов, фтором и трифторидом хлора.

При внесении в пламя наблюдается оплавление и съезживание образца, вне пламени не горит.

2. Фенол-формальдегидная смола и фенопласты – ФФС, РФ.

Смолы, получаемые поликонденсацией фенола и формальдегида (в избытке фенола) в кислой (новолаки) или (в избытке формальдегида) щелочной среде (резолы). Новولاки – термопласты, которые сами по себе не могут переходить в твердое состояние. Их отверждение происходит при нагревании с дополнительным количеством формальдегида в щелочной среде. Продуктом отверждения новолака является бакелит. Резолы – реактопласты, отверждение происходит при нагревании. После отверждения материал теряет способность к плавлению и растворимости.

Фенопласты трудногорючи, не плавятся, а после извлечения из пламени сразу гаснут. Горящий фенопласт дает желтый цвет пламени, коптящий в зависимости от вида наполнителя. Остаток, извлеченный из пламени, твердый, разбухший, потрескавшийся и обугленный. В процессе горения выделяются фенол и формальдегид с характерным запахом.

3. Меламино-формальдегидная смола и аминопласты – МФС, МФ.

Смолы, получаемые поликонденсацией меламина с формальдегидом. Термореактивные олигомерные продукты, которые при нагревании в нейтральной или щелочной среде, а также при комнатной температуре в кислой среде, превращаются в нерастворимые и неплавкие продукты – аминопласты.

Образец, внесенный в огонь, начинает гореть не более чем через 1 минуту. Вынутый из пламени, он не гаснет, но горит медленно (в действительности горят наполнители, сама смола негорюча). Огонь имеет желтый цвет (меламиновая смола) или желтый с зеленовато-голубой каймой (карбамидная смола). Остаток после горения растрескавшийся, разбухший и покрыт по краям характерным белым налетом. Во время горения отчетливо чувствуется запах формальдегида и аммиака.

4. Эпоксидные смолы – ЭС, ЕР.

Представляют собой олигомерные продукты чаще всего на основе дифенилолпропана (диана) с функциональными эпоксигруппами на концах. Сами по себе не отвердевают. Для перевода в твердое состоя-

ние необходимо введение специальной добавки-отвердителя, в качестве которого обычно выступают полиамины. Отвержденная смола представляет собой твердый, прочный материал с высокими прочностными качествами. Плотность изменяется в промежутке от 1,16 до 1,25.

В композиции на основе эпоксидных смол перед отверждением обычно вводят пластификаторы, не содержащие реакционноспособных групп, и различные наполнители – порошки, высокопрочные и высокомодульные сплошные и рубленые волокна из ткани, стекловолокна и др. материалов.

Композиции холодного отверждения используют в качестве клеев, герметиков, заливочных компаундов, эпоксидных лаков, эмалей и др. защитных покрытий в случаях, когда по условиям эксплуатации нежелателен нагрев. Композиции горячего отверждения применяют в качестве связующих для высокопрочных армированных пластиков, композиционных высокотемпературных материалов, дорожных покрытий, клеев, электроизоляционных и некоторых лакокрасочных материалов.

Эпоксидная смола при внесении в пламя трудно загорается и медленно горит (за счет наполнителя), коптит. Горение сопровождается сильным запахом.

5. Поливинилхлорид (ПВХ, PVC).

Продукт полимеризации винилхлорида. В чистом виде не используется, т.к. не обладает достаточной термо- и светостабильностью. Используется в двух формах: винипласт и пластикат. Винипласт – жесткий материал, получаемый нагреванием ПВХ в присутствии стабилизаторов. Пластикат – мягкий, представляет собой композицию, содержащую значительное количество пластификатора.

Трудногорюч (при удалении из пламени самозатухает). При горении сильно коптит, в основании пламени можно наблюдать яркое голубовато-зеленое свечение. Очень резкий, острый запах дыма. При сгорании образуется черное, углеподобное вещество (легко растирается между пальцами в сажу). Растворим в четыреххлористом углероде, дихлорэтано. Плотность: 1,38-1,45 г/см. куб.

6. Полифениленоксид (ПФО, PPO).

Получают конденсацией 2,6-диметилфенола. Теплостойкий аморфный конструкционный материал. Он выпускается под двумя названиями: полифениленоксид (PPO) и полифениленэфир (PPE). Полифениленоксидом и полифениленэфиром называют также сополимер, име-

ющий практически одинаковые с гомополимером свойства. Чистый РРО (PPE) имеет высокую вязкость и обычно для литья не применяется. Для улучшения перерабатываемости в него добавляют полистирол с которым он хорошо совместим. Смеси обычно называют модифицированным полифениленоксидом (MPPO, PPO-m), модифицированным полифениленэфиром (MPPE, PPE-m) или просто полифениленоксидом, полифениленэфиром. Максимальная температура долговременной эксплуатации: 105 – 150 °С . Выдерживает кратковременный нагрев до 190 °С . Температура плавления: 220 - 250 °С . Температура стеклования: 120 - 234 °С . Температура хрупкости -40 °С .

Материал характеризуется высокой прочностью, стойкостью к ударным нагрузкам, высоким сопротивлением ползучести (в том числе при высоких температурах). Имеет малую плотность по сравнению с другими конструкционными термопластами.

Имеет хорошие диэлектрические характеристики. Отличается хорошими адгезионными свойствами. Коэффициент трения по стали: 0.35. Имеет хорошую химическую стойкость. Стоек к кипящей воде, пару, разбавленным и концентрированным кислотам, щелочам. Расстрескивается при действии ароматических растворителей. Устойчив к радиоактивности. На поверхности материала не развиваются микроорганизмы. Рекомендуются для точного литья. Имеет высокую размерную стабильность. Обладает низким водопоглощением по сравнению с полиамидами. Может подвергаться металлизации.

При внесении в пламя загорается с трудом, горит медленно желто-оранжевым, коптящим пламенем. Вне пламени затухает.

7. Полихлоропрен (Неопрен, СКХ, CR).

Разновидность синтетического каучука на основе 2-хлорбутадиена-2,3. Водонепроницаем, эластичен. Мягкий, пористый материал. Цвет — обычно черный, реже — темно-коричневый или серый. Может использоваться при температурах от -55 °С до +90 °С, однако реальный температурный диапазон зависит от конкретного химического состава материала. Стоек к воздействиям солнечного света и химически активным нефтепродуктам.

Загорается труднее других каучуков и быстро затухает вне пламени. Пламя желтое с зеленой каймой.

8. Поликарбонат (ПК, PC).

Термопластичный полимер на основе дифенилолпропана и хлорангидрида угольной кислоты (фосген). Характеризуется высокими прочностными характеристиками, особенно при действии ударных нагрузок, низким водопоглощением, высокими диэлектрическими свойствами, высокой оптической прозрачностью (светопропускание свыше 80%), широким температурным интервалом эксплуатации от -100 до $+135^{\circ}\text{C}$.

Загорается трудно, горит беспокойным, коптящим, желтым или оранжевым пламенем.

9. Ацетилцеллюлоза (АЦЭ, СА).

Полимер, получаемый ацелированием целлюлозы (хлопок, древесная целлюлоза). Ацетилцеллюлоза обладает высокой светостойкостью, негорючестью, хорошими физико-химическими свойствами. Используется для производства основы фото-, рентгеновской и киноплетки, ацетатного волокна, пластических масс, лаков и др.

Горит медленно, с плавлением, распространяя запах уксусной кислоты.

10. Полиэтилен (ПЭ, РЕ).

Продукт полимеризации этилена. Обладает комплексом ценных свойств – высокой прочностью, стойкостью к действию агрессивных сред, исключительными диэлектрическими свойствами, работоспособностью в интервале температур от -50 до $+70^{\circ}\text{C}$.

В зависимости от способа получения различают два типа полиэтилена:

- полиэтилен высокого давления (ПЭВД), или полиэтилен низкой плотности (ПЭНП, LDPE);
- полиэтилен низкого давления (ПЭНД), или полиэтилен высокой плотности (ПЭВП, HDPE).

ПЭВД (полиэтилен высокого давления, низкой плотности).

Легкий, прочный, гибкий материал с низкой газо- и водонепроницаемостью, хороший диэлектрик. Обладает высокой химической стойкостью к органическим растворителям и агрессивным средам, но не устойчив к действию углеводородов (особенно хлорированных) и масел. Находит широчайшее применение во всех сферах деятельности человека. Особенно широко используется для производства самой разнообразной тары и упаковки.

Горит синеватым, светящимся пламенем с оплавлением и горящими потеками полимера. При горении становится прозрачным, это свойство сохраняется длительное время после гашения пламени. Го-

рит без копоти. Горящие капли, при падении с достаточной высоты (около полутора метров), издают характерный звук. При остывании, капли полимера похожи на застывший парафин, очень мягкие, при растирании между пальцами- жирны на ощупь. Дым потухшего полиэтилена имеет запах парафина. Плотность ПЭВД: 0,91-0,92 г/см. куб.

Температура плавления 103 – 110 °С .

ПЭНД (полиэтилен низкого давления, высокой плотности). Более жесткий и плотный чем ПЭВД, хрупок. Пленки из ПЭНД более тонкие, меньше тянутся, в определенной степени напоминают бумагу, на ощупь менее жирный. Пленки анизотропны, т.е. прочность их в разных направлениях не одинакова. Температура плавления выше, чем у ПЭВД и лежит в интервале 120 – 140 °С . Проба на горение - аналогична ПЭВД. Плотность: 0,94-0,95 г/см. куб.

Марочный ассортимент полиэтилена очень разнообразен. Это и материал без добавок (базовые марки) и многочисленные композиции на его основе с добавлением стабилизаторов, антипиренов, пластификаторов, красителей, механических наполнителей, а также сплавы с другими полимерами.

Различить между собой ПЭВД и ПЭНД часто не просто, особенно если исследованию подвергается не чистый полимер, а тот или иной композит на его основе.

11. Полипропилен (ПП, РР).

Продукт полимеризации пропена (пропилена). В зависимости от условий полимеризации структура полипропилена может быть разной. Полипропилен более жесткий материал, чем полиэтилен, его температура плавления выше (до 170 °С), а температурный интервал эксплуатации от –10 до +140 °С .

При внесении в пламя, полипропилен горит сиреневатым пламенем, иногда ярко светящимся. Горение аналогично горению ПЭВД, но запах более острый и кисловатый. При горении образуются потеки полимера. В расплавленном виде - прозрачен, при остывании - мутнеет. Если коснуться расплава спичкой, то можно вытянуть длинную, достаточно прочную нить. Капли остывшего расплава жестче, чем у ПЭВД, твердым предметом давятся с хрустом. Дым с острым запахом жженой резины, сургуча. Плотность полипропилена: 0,9-0,91 г/см.куб. т.е он легче ПЭ и также плавает в воде.

Как и в случае полиэтилена, марочный ассортимент полипропилена чрезвычайно разнообразен.

12. Полистирол (ПС, PS).

К полистирольным пластикам относится собственно полистирол, а также сополимеры стирола с акрилонитрилом и бутадиеном – ABS-пластики.

Полистирол общего назначения – термопласт, получаемый полимеризацией стирола в различных условиях. Отличается высокими диэлектрическими свойствами, оптической прозрачностью, низкой теплостойкостью (до 70°C) и низкой ударной вязкостью (хрупкий материал).

Применяют при производстве широкого ассортимента изделий электронной, электротехнической, радиотехнической промышленности, товаров народного потребления. Широко используемый пористый и хрупкий упаковочный материал – пенопласт – представляет собой вспененный полистирол.

Ударопрочный полистирол, за счет присутствия каучуковой фазы обладает большей ударной вязкостью и используется при производстве корпусных деталей бытовой техники (холодильники, телевизоры и т.п.), ящиков и коробок, отделочных материалов.

При сгибании полоски полистирола, легко гнется, потом резко ломается с характерным треском. На изломе наблюдается мелкозернистая структура. Горит ярким, сильно коптящим пламенем (хлопья копоти тонкими паутинками взмывают вверх!). Запах сладковатый, цветочный. Полистирол хорошо растворяется в органических растворителях (стирол, ацетон, бензол). Плотность полистирола: от 1,05 до 1,08 г/см. куб.

ABS-пластики получают эмульсионной сополимеризацией стирола с акрилонитрилом в присутствии латекса каучука. По сравнению с ударопрочными марками полистирола ABS-пластики обладают повышенной теплостойкостью, ударной прочностью и химической стойкостью.

ABS-пластики широко используются для производства крупногабаритных изделий в автомобилестроении, приборостроении, для изготовления корпусных деталей бытовой техники.

Характер горения ABS-пластиков напоминает горение полистирола, но продукты сгорания приобретают запах жженой резины. Сам материал более пластичный и менее ломкий.

Все полистирольные пластики легко воспламеняются и являются пожароопасными.

13. Полиметилметакрилат (ПММА, PMMA).

Термопластичный материал, получаемый полимеризацией метил-метакрилата или его сополимеризации с другими мономерами акрилового ряда. Отличается исключительно высокой прозрачностью (коэффициент светопропускания до 90-95%), высокой температурой размягчения ($90-140^{\circ}\text{C}$), хорошими механическими свойствами, которые могут существенно возрасти при вытяжке. К недостаткам следует отнести склонность к поверхностному растрескиванию (сначала помутнение, затем появление «серебра» на поверхности растрескивания), а также чувствительность механических характеристик к концентраторам напряжений, в частности к отверстиям.

Чаще всего используется в форме листов под названием органическое стекло, или плексиглас.

Легко загорается в пламени, горит быстро с характерным треском, немного коптит. Запах продуктов сгорания кисловатый, в разбавленном виде напоминает цветочно-плодовый.

14. Полиамид (ПА, РА).

Термопластичные полимеры, содержащие в основной цепи амидные группы – $\text{NH} - \text{CO} -$. Впервые были получены в середине 30-х годов в США (наилон) и Германии (перлон) как высококачественные волокнообразующие полимеры.

В настоящее время распространенными являются полиамид-6 (капрон, на основе капролактама), полиамид-6.6 (на основе адипиновой кислоты и гексаметилендиамин), полиамид-6.10 (на основе гесаметилендиамин и себациновой кислоты), полиамид-12 (на основе додекалактама).

Полиамиды относятся к конструкционным термопластам. Характеризуются высокими физико-химическими показателями (особенно в условиях ударных нагрузок), высокой устойчивостью к действию масел, углеводов, поэтому используются в топливопроводах, высокой химической стойкостью (особенно в щелочных средах), низким коэффициентом трения и высокой износостойкостью. К недостаткам следует отнести размерную нестабильность в условиях эксплуатации, что связано со значительным водопоглощением (от 1 до 4,2% во влажной атмосфере и от 1,5 до 11% в воде).

Горит голубоватым пламенем. При горении разбухает, "пшикает", образует горящие потеки. Дым с запахом паленого волоса и кости. Застывшие капли очень твердые и хрупкие. Полиамиды растворимы в растворе фенола, концентрированной серной кислоте. Плотность: 1,1-1,13 г/см. куб.

15. Полиэтилентерефталат (ПЭТА, PETF).

Термопластичный полиэфир, получаемый поликонденсацией диметилового эфира терефталевой кислоты и этиленгликоля. Применяют для изготовления полиэфирного волокна (лавсан) и пленки. Для получения литьевых марок ПЭТФ модифицируют полиамидом или полиэтиленом.

Полиэтилентерефталат характеризуется высокими жесткостью и твердостью, длительной прозрачностью, хорошими диэлектрическими свойствами, повышенной теплостойкостью (температура эксплуатации до 150°C), высокой атмосферостойкостью. Обладает значительным водопоглощением.

Находит широкое применение в производстве различных видов тары, а также в электротехнике, электронике, машино- и автомобилестроении (шестерни, подшипники, кулачки, ролики и т.п.).

При внесении в пламя легко загорается и быстро горит с искрами, слегка коптит. Запах продуктов сгорания сладковатый.

16. Полиуретан (ПУ, PU).

Получают взаимодействием соединений, содержащих изоцианатные группы с би- и полифункциональными гидроксилсодержащими производными. В качестве изоцианатов используются толуилендиизоцианаты (2,4- и 2,6-изомеры или их смесь в соотношении 65:35), 4,4'-дифенилметандиизоцианат, 1,5-нафтилен-, гексаметилендиизоцианаты, полиизоцианаты, трифенилметан-триизоцианат, биуретизоцианат, изоциануратизоцианаты, димер 2,4-толуилендиизоцианата.

Строение исходного изоцианата определяет скорость уретанообразования, прочностные показатели, световую и радиационную стойкость, а также жесткость полиуретанов.

Гидроксилсодержащими компонентами являются:

- олигогликоли — продукты гомо- и сополимеризации тетрагидрофурана, пропилен- и этиленоксидов, дивинила, изопрена;
- сложные полиэфиры с концевыми группами ОН — линейные продукты поликонденсации адипиновой, фталевой и других дикарбоновых кислот с этилен-, пропилен-, бутилен- или другими низкомолекулярным гликолями;
- разветвленные продукты поликонденсации перечисленных кислот и гликолей с добавкой триолов (глицерина, триметилпропана), продукты полимеризации ϵ -капролактона.

Гидроксилсодержащий компонент определяет, в основном, комплекс физико-механических свойств полиуретанов.

Для удлинения и структурирования цепей применяются гидроксил-содержащие вещества (например, вода, гликоли, моноаллиловый эфир глицерина, касторовое масло) и диамины (4,4'-метилтен-бис-(о-хлоранилин), фенилендиамины). Эти агенты определяют молекулярную массу линейных полиуретанов, густоту вулканизационной сетки и строение поперечных химических связей, возможность образования доменных структур, то есть комплекс свойств полиуретанов и их назначение (пенопласты, волокна, эластомеры и т. д.).

В качестве катализаторов для процесса уретанообразования используют третичные амины, хелатные соединения железа, меди, бериллия, ванадия, нафтенаты свинца и олова, октаноат и лауринат олова. При процессе циклотримеризации катализаторами являются неорганические основания и комплексы третичных аминов с эпоксидами.

Таким образом, полиуретаны являются довольно сложными полимерами.

Механические свойства полиуретанов изменяются в очень широких пределах и зависят от природы и длины участков цепи между уретановыми группами, структуры цепей (линейная или сетчатая), молекулярной массы и степени кристалличности. Полиуретаны могут быть вязкими жидкостями или являться твёрдыми веществами в аморфном или кристаллическом состоянии. Их свойства варьируются от высокоэластичных мягких резин до жёстких пластиков.

Благодаря разнообразию механических свойств различных типов полиуретана, он применяется практически во всех сферах промышленности, для изготовления самых разнообразных уплотнений, эластичных форм для изготовления декоративных камней, защитных покрытий, лакокрасочных изделий, клеев, герметиков, деталей маломощных машин (валов, роликов, пружин и т. п.), изоляторов, имплантатов и прочих изделий. Из полиуретана, благодаря его чрезвычайно высокой износостойкости, изготавливаются подошвы обуви, спортивные шины, втулки и прокладки для фиксации абразивных камней в промышленности, причем в последнем случае полиуретановая втулка более долговечна, чем металлическая. Растворы полиуретана в органических растворителях — высокопрочные клеи. Из полиуретана изготавливают отбойники для автомобильных амортизаторов. Однако, использование полиуретанов значительно ограничено температурным диапазоном применения ($-60\text{ }^{\circ}\text{C}..+80\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Полиуретаны горят коптящим, светящимся пламенем. У основания пламя голубое. При горении образуются горящие капли-потеки. После

остывания, эти капли – липкое, жирное на ощупь вещество. Полиуретан растворим в ледяной уксусной кислоте.

Оценка плотности полимера

В спорных случаях рекомендуется оценить плотность полимера. Наиболее простым способом является оценка плавучести образца в различных жидкостях с известной плотностью. Наиболее часто используется вода и растворы некоторых солей (см. табл. 1.1).

Таблица 1.1.

Рабочие растворы для оценки плотности полимеров.

№ п/п	Состав раствора	Плотность раствора, г/см ³
1	H_2O	1
2	$Na_2S_2O_3$ 70 г, H_2O 60 мл	1,11
3	$NaCl$ 25%	1,21

Значения плотности важнейших полимеров приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2.

Плотность полимеров.

№ п/п	Полимер	Плотность, г/см ³
1	ПЭВД	0,91
2	ПЭНД	0,94 – 0,97
3	ПП	0,90 – 0,91
4	ПТФЭ	2,1 – 2,2
5	ПС	1,04 – 1,06
6	ПВХ (винипласт)	1,38 – 1,4
7	ПММА	1,18 – 1,19
8	ПА-6	1,12
9	ПК	1,2
10	ПЭТ	1,38 – 1,4
11	ПБТ	1,31
12	ЭС	1,2 – 1,25
13	НПЭФ	1,25
14	ФФС (новолачный)	1,32

15	ФФС (резольный)	1,32
----	-----------------	------

Следует отметить, что современные пластики представляют собой сложные композитные материалы, которые могут содержать в своем составе несколько полимеров, наполнители, пластификаторы, красители и другие добавки. Все эти вещества изменяют свойства материала (плотность, характер горения, твердость и др.). Поэтому идентификация пластика часто оказывается не простым делом.

ИК-спектроскопия

В значительной мере идентификацию облегчает использование ИК-спектроскопии. Этот метод основан на изучении спектров поглощения веществ в инфракрасной области спектра. ИК-излучение вызывает колебательные движения атомов и групп. Каждая группа имеет максимумы поглощения в определенных областях спектра. Каждое вещество обладает исключительно индивидуальным и неповторимым спектром. Нет двух различных веществ, которые имели бы одинаковые ИК-спектры поглощения во всем спектральном диапазоне. Даже если одно и то же вещество находится в разных фазовых состояниях, ИК-спектры этих состояний будут немного различаться.

В ИК-спектрах органических соединений можно выделить три основные области:

1. $4000 - 2500 \text{ см}^{-1}$. Область валентных колебаний простых связей X - H: O - H; N - H; C - H; S - H.
2. $2500 - 1500 \text{ см}^{-1}$. Область валентных колебаний кратных связей $X=Y$; $X\equiv Y$: C=C; C=O; C=N; C=C; C≡N.
3. $1500 - 500 \text{ см}^{-1}$. Область валентных колебаний простых связей X - Y: C - C; C - N; C - O и деформационных колебаний простых связей X - H: C - H; O - H; N - H. Эта область также называется "областью отпечатков пальцев", т.к. положение и интенсивность полос поглощения в этой области исключительно индивидуальны для каждого конкретного органического вещества. Только по полному совпадению частот и интенсивностей линий в этой области ИК-спектра можно говорить об идентичности сравниваемых объектов.

При интерпретации ИК-спектров наиболее информативными являются области $2500 - 1500 \text{ см}^{-1}$ и $4000 - 2500 \text{ см}^{-1}$. Поэтому рекомендуется начинать рассмотрение ИК-спектров именно с этих двух областей. При обнаружении в них характерных полос валентных колеба-

ний определенных типов связей рекомендуется дополнительно найти полосы соответствующих деформационных колебаний в области 1500 - 500 см⁻¹.

Следует заметить, что интерпретация ИК-спектра часто представляет собой трудную задачу и достоверность результата во многом определяется тренировкой и опытом экспериментатора. При расшифровке спектров необходимо учитывать следующие моменты:

а) отсутствие характеристической полосы поглощения является более надежным доказательством отсутствия структурной группы, чем доказательство ее наличия на основании появления полосы поглощения;

б) не все полосы в спектре можно интерпретировать;

в) выводы, получаемые из спектров, часто остаются более или менее обоснованными предположениями и часто требуют подтверждения альтернативными методами анализа, в частности химическими.

Для регистрации ИК-спектров полимеров используется метод запрессовки образца в таблетку из бромида калия. Это вещество прозрачно в ИК-области. Подготовка пробы включает высушивание бромида калия и измельчение компонентов (образца полимера и бромида калия). Размер частиц в измельченной пробе должен составлять около 10 мкм. Растертый образец прессуется в специальном прессе в таблетку, которая получается прозрачной или полупрозрачной в зависимости от тщательности приготовления пробы. Для получения ИК-спектра необходимо всего от 1 до 10 мг исследуемого вещества.

Разновидностью метода съема ИК-спектров является использование приставок нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). ИК-излучение проходит сквозь кристалл, где подвергается полному внутреннему отражению. При этом излучение выходит на некоторое расстояние за пределы поверхности кристалла. Интенсивность волны, вышедшей таким образом из кристалла, резко падает от поверхности кристалла. В связи с этим, необходимо обеспечить плотный контакт между образцом и кристаллом в спектроскопии НПВО. Для этого большинство приставок НПВО имеют приспособление для прижатия образца к поверхности кристалла. Излучение, вышедшее за пределы кристалла при полном внутреннем отражении, попадает в материал образца, прижатого к кристаллу. Там часть излучения поглощается образцом, что позволяет записать спектр поглощения образца. Глубина проникновения излучения вглубь образца зависит от длины

волны, коэффициента преломления кристалла и угла падения луча на поверхность.

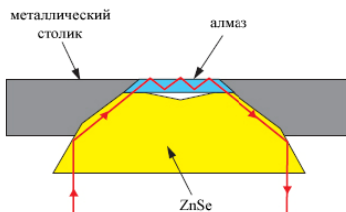


Рис. 1.1. Схема устройства приставки НПВО.

Приставка НПВО монтируется в обычный ИК-спектрометр. Одним из преимуществ НПВО-спектроскопии является то, что она не требует особой пробоподготовки. Если образец сильно крупнодисперсный, может потребоваться его измельчение перед анализом. Образец в виде порошка помещают на алмазное окно в центре приставки. Прижимной винт подводят в положение над центром алмазного окна. Медленным и равномерным вращением прижимного винта добиваются необходимого давления на образец. После этого производится съемка спектра. После завершения съемки, вещество образца со столика утилизируется или сохраняется для дальнейшего использования. Детали столика необходимо тщательно протереть этиловым спиртом до полного удаления следов образца с их поверхностей.

На рисунках 1.2, 1.3 и 1.4 приведены ИК-спектры полистирола (PS), полипропилена (PP) и полиэтилентерефталата (PETF) соответственно.

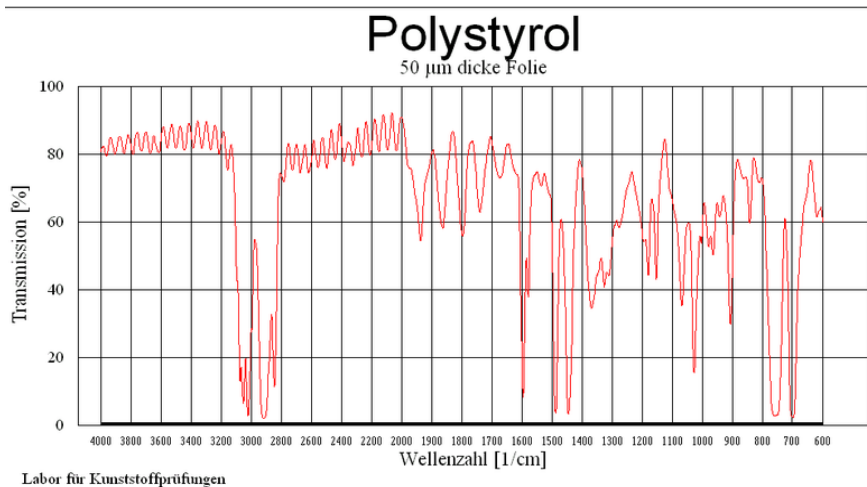


Рисунок 1.2. ИК-спектр полистирола (PS).

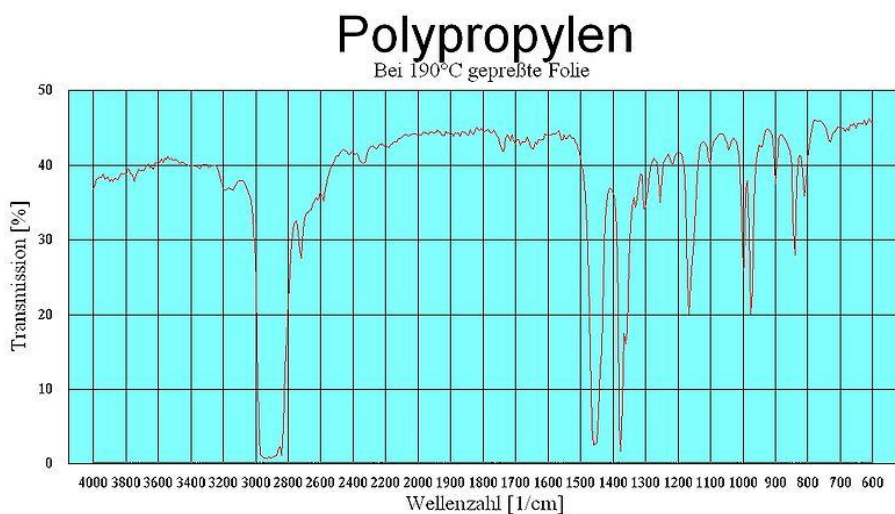


Рисунок 1.3. ИК-спектр полипропилена (PP).

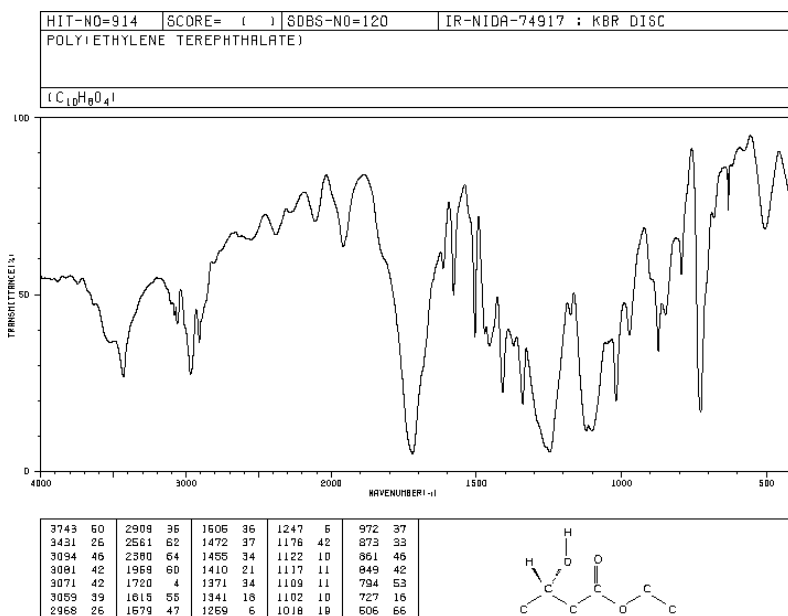


Рисунок 1.4. ИК-спектр полиэтилентерфталата (PETF)

1.2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Приборы: Тигельные щипцы (пинцет), стеклянная палочка, спиртовка (газовая горелка), чашка с песком.

Реактивы: образцы полимеров.

Выполнение работы

Захватив образец тигельными щипцами или пинцетом, внесите его в пламя горелки; затем проведите наблюдение за нагреванием, размягчением и загоранием. При загорании образца удалите его из пламени горелки; если он плавится и съезжается, выдержите в огне до воспламенения, но не более 2 минут (если образец в течение этого времени не загорается, его считают не горючим). Проведите наблюдения за загоревшимся материалом вне пламени горелки, определить окраску пламени (следует наблюдать в момент загорания), характер горения (спокойное, интенсивное, с копотью, прекращение горения и т.д.), отметьте запах продуктов горения и дополнительные признаки (например, способность вытягиваться в нити). Для определения запаха

продуктов следует погасить пламя и легким движением кисти рук направить воздух от потушенного образца к носу.

Окончательно тушить образцы в чашке с песком.

Результаты наблюдений занести в таблицу 1.3.

Таблица 1.3.

Результаты наблюдения сгорания полимеров.

Полимер	Плотность, г/см ³	Поведение в пламени	Цвет пламе- ни	Запах про- дуктов сго- рания	Особенности горения

1.3. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Проанализируйте методы идентификации полимерных материалов. Укажите их достоинства и недостатки.

2. Раскройте сущность идентификации полимеров по данным ИК-спектроскопии.

3. Укажите основные систематические признаки полимеров при их идентификации методом сжигания.

4. Предложите наиболее целесообразную схему идентификации полимеров методом сжигания.

5. Укажите свойства полимеров, которые могут оптимизировать идентификацию полимеров методом сжигания.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРА ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Цель работы: формирование практических навыков экспериментальных исследований в области химии и технологии полимеров и композитных материалов на полимерной основе с использованием современных приборов и методов.

Задачи: Определить относительную вязкость разбавленных растворов полимера при различных концентрациях с помощью капиллярного вискозиметра. Рассчитать характеристическую вязкость графическим методом. На основании уравнения Марка-Куна-Хаувинка вычислить средневязкостную молекулярную массу полимера.

2.1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

В отличие от низкомолекулярных веществ, имеющих постоянное значение молекулярной массы, у полимеров она является средней величиной. Это объясняется тем, что вследствие статистического характера реакций полимеризации, полимер состоит из молекул разной длины – полимергомологов.

В зависимости от способа усреднения различают среднечисловую и среднемассовую молекулярную массу.

Среднечисловая молекулярная масса ($\bar{M}_n$) – это сумма числовых долей молекулярных масс полимергомологов в составе образца полимера:

$$\bar{M}_n = M_1\chi_1 + M_2\chi_2 + \dots + M_i\chi_i = \sum_{i=1}^N M_i\chi_i,$$

где N – общее число макромолекул в образце; χ_i – числовая доля молекул полимергомолога с данной молекулярной массой ($\chi_i = \frac{N_i}{N}$).

К среднечисловым относят методы, основанные на определении числа молекул в разбавленных растворах полимеров: понижение температуры замерзания раствора (криоскопия), повышение температуры

кипения раствора (эбулиоскопия), определение числа концевых групп в макромолекулах, измерение осмотического давления раствора.

Среднемассовая молекулярная масса ($\bar{M}_w$) – это сумма массовых долей молекулярных масс полимергомологов в образце полимера:

$$\bar{M}_w = M_1 \omega_1 + M_2 \omega_2 + \dots + M_i \omega_i = \sum_{i=1}^{m_0} M_i \omega_i,$$

где m_0 – масса образца полимера; ω_i – массовая доля молекул полимергомолога с данной молекулярной массой ($\omega_i = \frac{m_i}{m_0}$).

К среднемассовым относят такие методы определения молекулярной массы, которые основаны на установлении массы отдельных, макромолекул: измерение скорости седиментации, скорости диффузии, светорассеяния в растворах полимеров.

Близка к среднемассовому значению **средневязкостная молекулярная масса** ($\bar{M}_\eta$), которая определяется измерением вязкости разбавленных растворов. Для полимеров, состоящих из различных макромолекул, средние молекулярные массы располагаются в последовательности: $\bar{M}_w > \bar{M}_\eta > \bar{M}_n$.

Отношение $\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = K_D$ является мерой полидисперсности полимера. В случае, если полимер состоит из одной фракции с очень близкими друг к другу размерами молекул ($\bar{M}_n = \bar{M}_w$, $K_D = 1$), он называется монодисперсным. Во всех остальных случаях ($\bar{M}_w > \bar{M}_n$, $K_D > 1$) полимер в той или иной степени полидисперсный.

Характеристикой полидисперсности полимера являются кривые молекулярно-массового распределения (ММР). Кривая ММР является выражением зависимости средней молекулярной массы полимера от массовой доли полимергомологов в образце. Обычно на кривой молекулярно-массового распределения полимера значение $\bar{M}_n$ приходится на максимум, т.е. на фракцию, доля которой в составе полимера

наибольшая, а значение $\bar{M}_w$ сдвинуто вправо по оси абсцисс (рис. 2.1).

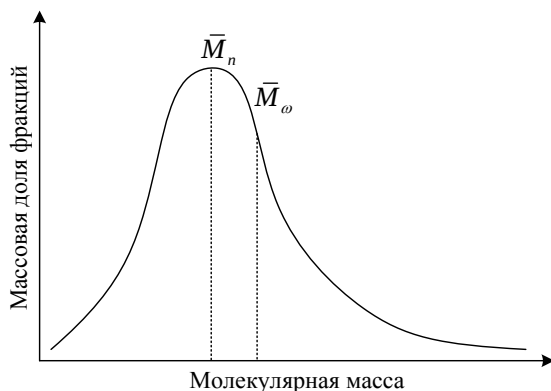


Рис. 2.1. Кривая молекулярно-массового распределения полимера

В любом образце полимера присутствуют вместе макромолекулы разных размеров, т.е. любой полимер неоднороден по молекулярной массе. Полимолекулярность, или полидисперсность, полимеров заложена уже в самом характере процессов синтеза.

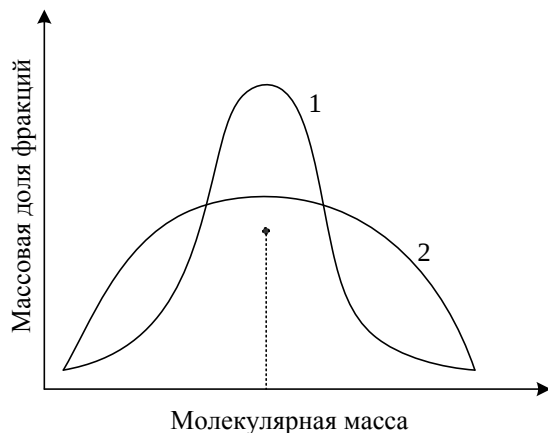


Рис. 2.2. Кривые ММР с различной полидисперсностью и одинаковым значением средней молекулярной массы.

Важной характеристикой полимера является тип молекулярно-массового распределения. ММР полимера оказывает существенное влияние на его физико-механические свойства. Кривая 1 (рис. 2.2) соответствует так называемому узкому ММР, кривая 2 – широкому мо-

лекулярно-массовому распределению. Повышенное содержание высокомолекулярных фракций в полимере сообщает ему более высокие прочностные свойства, повышенную твердость и теплостойкость. Полимеры с большим содержанием низкомолекулярных фракций имеют низкие прочностные свойства и в целом характеризуются худшими механическими свойствами.

Средняя молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение являются важными контрольными величинами при получении полимеров с нужными механическими свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ

Методы определения молекулярной массы полимеров основаны на исследовании свойств разбавленных растворов полимеров. Растворы полимеров обычно применяемых концентраций не подчиняются термодинамическим законам, справедливым для идеальных растворов, поэтому результаты измерений во всех случаях должны быть экстраполированы к бесконечному разбавлению. В основе этих методов лежит пропорциональность коллигативных свойств разбавленных растворов полимеров (повышение температуры кипения, понижение температуры замерзания, осмотическое давление) числу молекул растворенного вещества. Таким образом, эти методы позволяют определить среднечисловую молекулярную массу. По мере снижения концентрации полимера в растворе активная концентрация (активность) полимера становится пропорциональной его мольной доле. Поэтому в очень разбавленных растворах понижение активности растворителя пропорционально мольной доле растворенного полимера. Измерив понижение активности растворителя при известной массовой концентрации растворенного полимера, рассчитывают его молекулярную массу. Определить активность растворителя можно по отношению

$\frac{p}{p_0}$, где p – равновесное давление паров над раствором полимера, а p_0 – равновесное давление паров над чистым растворителем при той же температуре. Прямое измерение отношения $\frac{p}{p_0}$ затруднено, по-

этому используют косвенные методы – криоскопию, эбуллиоскопию и осмометрию. Криоскопический метод заключается в измерении температуры замерзания раствора полимера. Эбуллиоскопический метод заключается в определении температуры кипения раствора полимера. Осмометрический метод заключается в определении осмотического давления раствора полимера.

КРИОСКОПИЧЕСКИЙ МЕТОД

Основан на законе Рауля, согласно которому, связь между среднечисловой молекулярной массой полимера и понижением температуры замерзания раствора, при которой активность растворителя в растворе полимера близка к активности чистого растворителя при температуре его замерзания, описывается уравнением:

$$\lim_{c_0 \rightarrow 0} \frac{\Delta T_z}{c} = \frac{K}{M_n},$$

где K – криоскопическая константа растворителя (определяет понижение температуры замерзания раствора, содержащего 1 моль растворенного вещества). Значения криоскопических констант растворителей приведено в таблице 2 Приложения.

В эксперименте измеряют ΔT_z растворов полимера при нескольких концентрациях. Определяют отношение $\frac{\Delta T_z}{c}$ и строят зависимость

$\frac{\Delta T_z}{c} = f(c)$. Экстраполяцией полученной прямой к бесконечному

разбавлению определяют величину $\frac{\Delta T_z}{c}$ при бесконечном разбавлении. Затем рассчитывают значение среднечисловой молекулярной массы по формуле:

$$\overline{M}_n = \frac{K}{\left(\frac{\Delta T_z}{c} \right)_{c_0 \rightarrow 0}}.$$

Границы применения криоскопического метода определяются точностью измерения температурной депрессии ΔT_z . При использовании термометра Бекмана метод позволяет определять молекулярные массы полимеров до $2 - 2,5 \cdot 10^5$. Измерение проводится в криоскопе, который представляет собой ячейку с боковым отводом со вставленными в нее термометром Бекмана и мешалкой. Ячейка помещается в стакан с охлаждающей смесью, температура которой должна быть на 2-3°C ниже температуры замерзания растворителя. Первоначально измеряют температуру замерзания чистого растворителя. Понижение температуры при постоянном перемешивании растворителя в ячейке фиксируют при помощи термометра Бекмана. В результате переохлаждения температура вначале понижается ниже температуры кристаллизации, а затем в результате выделения теплоты кристаллизации повышается и далее становится постоянной. Эта температура соответствует наблюдаемой температуре кристаллизации растворителя. Аналогичные измерения проводят для растворов полимера при нескольких концентрациях.

ОСМОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Основан на измерении осмотического давления раствора полимера. Если раствор полимера отделен от чистого растворителя мембраной, проницаемой только для молекул растворителя, то такая система является неравновесной, так как химический потенциал растворителя в растворе полимера меньше, чем в чистом растворителе. Вследствие стремления системы к равновесному состоянию будет наблюдаться диффузия растворителя через полупроницаемую мембрану в область раствора полимера. Внешнее давление, уравнивающее диффузию растворителя через мембрану называется осмотическим давлением.

Зависимость осмотического давления раствора полимера от молекулярной массы выражается уравнением Вант-Гоффа:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{p_{осм}}{c} = \frac{RT}{M_n}$$

Предельное значение $\frac{p_{осм}}{c}$ находят измерением осмотического давления растворов полимеров при нескольких концентрациях с по-

следующей графической экстраполяцией зависимости $\frac{p_{осм}}{c} = f(c)$ к бесконечному разбавлению ($c = 0$). Молекулярную массу полимера находят по формуле:

$$\overline{M}_n = \frac{RT}{\left(\frac{p_{осм}}{c}\right)_{c \rightarrow 0}}.$$

Измерение проводят в приборе осмометре, измеряя разность уровней растворов в капиллярах Δh для растворов нескольких концентраций. По найденным значениям Δh рассчитывают $\frac{\Delta h}{c}$ и строят гра-

фическую зависимость $\frac{\Delta h}{c} = f(c)$. Экстраполяцией прямой к нулевой концентрации отсекают на оси ординат отрезок, равный приведенной разности уровней $\left(\frac{\Delta h}{c}\right)_{c \rightarrow 0}$. Концентрацию полимера в рас-

творах для измерения осмотического давления (в г/100 г) рассчитывают по формуле:

$$c = \frac{p_{100}}{P + p},$$

где p – навеска полимера, г; P – количество растворителя, г.

Для расчета $\overline{M}_n$ переходят от найденного значения $\left(\frac{\Delta h}{c}\right)_{c \rightarrow 0}$ к ве-

личине $\left(\frac{p_{осм}}{c}\right)_{c \rightarrow 0}$ умножая приведенную разность уровней на уско-
рение свободного падения:

$$\left(\frac{p_{осм}}{c}\right)_{c \rightarrow 0} = \left(\frac{\Delta h}{c}\right)_{c \rightarrow 0} \cdot 9,80665.$$

Полученное значение $\left(\frac{p_{осм}}{c}\right)_{c \rightarrow 0}$ подставляем в уравнение для рас-
чета $\overline{M}_n$:

$$\overline{M}_n = \frac{RT}{\left(\frac{\Delta h}{c}\right)_{c \rightarrow 0} 9,80665} = \frac{8,314 \cdot 10^3 T}{\left(\frac{\Delta h}{c}\right)_{c \rightarrow 0} 9,80665} = \frac{847,9T}{\left(\frac{\Delta h}{c}\right)_{c \rightarrow 0}}.$$

ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Зависимость молекулярной массы полимера от вязкости его предельно разбавленных растворов описывается уравнением Марка-Куна-Хаувинка:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = K \overline{M}_\eta^\alpha, \text{ или } [\eta] = K \overline{M}_\eta^\alpha$$

где η_{sp} – удельная вязкость; $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c}$ – характеристическая вязкость, K и α – постоянные для данной системы полимер – растворитель при определенной температуре. Обычно в зависимости от природы растворителя величина α , определяющая степень свернутости макромолекулы, колеблется в пределах 0,5-0,8. Значения констант уравнения Марка-Куна-Хаувинка приведены в таблице.

Удельная вязкость – это отношение разности вязкостей раствора и растворителя к вязкости растворителя:

$$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0},$$

где t_0 – время истечения растворителя; t – время истечения раствора.

Относительная вязкость ($\eta_{отн}$) представляет собой отношение времени истечения раствора к времени истечения растворителя:

$$\eta_{отн} = \frac{t}{t_0}.$$

Относительная и удельная вязкости — безразмерные величины.

Характеристическая вязкость $[\eta]$ определяется объемом, который занимает молекула в растворе. В свою очередь этот объем зависит от молекулярной массы, характера взаимодействия полимера с растворителем.

телом и строения полимера. Значение характеристической вязкости находят как предельное значение отношения приведенной вязкости

$$\frac{\eta_{\text{уд}}}{C} \quad \left(\text{или логарифма приведенной относительной вязкости } \ln \left(\frac{t/t_0}{c} \right) \right)$$

путем графической экстраполяции к нулевой концентрации. Характеристическая вязкость равна величине отрезка отсекаемого на оси ординат

графиками $\frac{\eta_{\text{уд}}}{c} = f(c)$ и $\ln \left(\frac{t/t_0}{c} \right) = f(c)$ (Рис. 2.3). Из-за по-

грешностей измерений прямые 1 и 2 могут пересечь ось ординат в двух точках. В этом случае значение характеристической вязкости находят как среднее двух значений. Приведенная и характеристическая вязкости имеют размерности, обратные концентрациям.

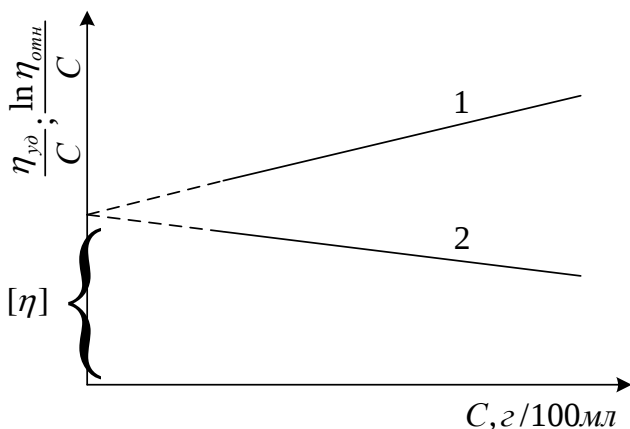


Рис. 2.3. Определение характеристической вязкости: 1 — зависи-

мость $\frac{\eta_{\text{уд}}}{C}$ от C ; 2 — зависимость $\ln \left(\frac{t/t_0}{c} \right)$ от C .

Для определения относительной вязкости раствора полимера измеряют время истечения равных объемов растворителя и раствора через капилляр вискозиметра ВПЖ-2 при заданной постоянной температуре. Концентрацию раствора (C) выражают в г/см³. Для измерения вязкости используют растворы с концентрацией не более 0,01 г/см³ (~1%).

ВИСКОЗИМЕТРЫ

Наибольшее распространение для определения вязкости растворов полимеров получили капиллярные вискозиметры Оствальда и Уббелюде. Вискозиметры Оствальда (рис. 2.4, а) применяют для определения вязкости при одной концентрации. Если необходимо установить значение вязкости при различных концентрациях (с разбавлением исходного раствора), измерения удобнее проводить в вискозиметре Уббелюде (рис. 2.4, б и в). Введение третьей трубки прерывает поток раствора в конце капилляра (создается так называемый «подвесной» уровень), поэтому время истечения жидкости не зависит от уровня раствора в резервуаре б.

При использовании вискозиметра Оствальда необходимо заливать в вискозиметр одинаковые количества раствора (или растворителя), чтобы уровень его в шарике был всегда один и тот же. В случае применения вискозиметра Уббелюде это условие необязательно, поэтому разбавление раствора можно проводить в самом вискозиметре.

Определение вязкости растворов с применением вискозиметров Оствальда и Уббелюде, изображенных на рис. 2.4, а и 2.4, б, требует значительного количества вещества, в то время как использование видоизмененного вискозиметра Уббелюде (рис. 5, в) позволяет обойтись небольшой навеской полимера (около 0,05 г).

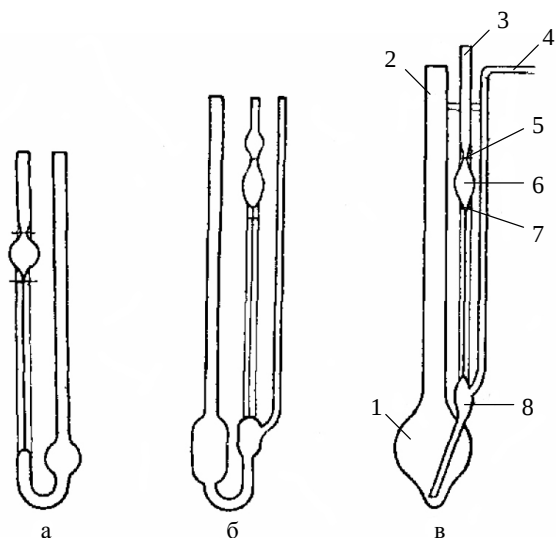


Рис. 2.4. Вискозиметры Оствальда (а) и Уббелоде с подвесным уровнем (б, в): 1 – резервуар; 2,3,4 – трубки; 5 и 7 – метки; 6 и 8 – шарики.

2.2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Приборы: Вискозиметр, воронка Шота, термостат, пипетка на 5 мл, колбы емкостью 25 мл с притертыми пробками (4 шт.), секундомер, резиновая груша.

Реактивы:

Полимер, растворитель.

Выполнение работы

Для измерения вязкости разбавленных растворов применяют капиллярные вискозиметры Оствальда и Уббелоде.

В вискозиметр через стеклянный фильтр наливают 10 мл растворителя, устанавливают вискозиметр в термостат и выдерживают при заданной температуре измерения 10-15 минут.

К капиллярной трубке вискозиметра присоединяют резиновую грушу и трижды промывают капилляр и измерительный шарик, вса-

сывая жидкость на 1 см выше верхней метки. После этого снова заполняют капилляр и измерительный шарик и фиксируют по секундомеру время истечения растворителя от верхней до нижней метки измерительного шарика. Время истечения определяют не менее пяти раз и берут среднее значение. Если результаты измерений отличаются более чем на 0,2 с, их отбрасывают и соответственно увеличивают число измерений. Время истечения растворителя должно составлять примерно 100 с.

Определив время истечения чистого растворителя $t_{0нач}$, сливают растворитель через широкую трубку вискозиметра, выдавливая его из капилляра при помощи груши, а затем удаляют остатки растворителя водоструйным насосом, присоединенным к указанной трубке.

В сухой вискозиметр затем вносят градуированной пипеткой 10 мл раствора полимера определенной концентрации и снова устанавливают вискозиметр в термостат. После термостатирования в течение 15 минут промывают капилляр и измерительный шарик указанным выше способом и измеряют не менее 5 раз время истечения раствора t_1 . Аналогичным образом измеряют время истечения остальных растворов. По окончании измерения раствор выливают из вискозиметра. Затем 2 – 3 раза тщательно промывают растворителем капилляр и измерительный шарик вискозиметра, после чего проверяют время истечения растворителя $t_{0кон}$. Среднее значение t_0 должно воспроизводиться с точностью до 0,2-0,3 с. В противном случае время истечения растворов следует определить повторно после тщательной очистки вискозиметра.

Результаты измерений сводят в таблицу 1.

Таблица 2.1

Время истечения растворов полимера

Время истечения растворов полимеров различных концентраций, с						
C_0 (чистый растворитель)	C_1 , г / см ³	C_2 , г / см ³	C_3 , г / см ³	C_4 , г / см ³	C_5 , г / см ³	C_0 (чистый растворитель)
$t_{0нач}$	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	$t_{0кон}$

На основании полученных данных находят относительную, удельную приведенную вязкость, логарифмическую приведенную вязкость и заносят данные в таблице 2.

Таблица 2.2

Значения вязкости растворов полимеров

C , г/ см ³	t , с	$\eta_{отн}$	$\eta_{уд}$	$\frac{\eta_{уд}}{C}$	$\ln \left(\frac{t/t_0}{c} \right)$

На основании данных табл. 2 строят зависимости $\frac{\eta_{уд}}{C}$ и $\ln \left(\frac{t/t_0}{c} \right)$

от концентрации раствора полимера (рис. 2.3.). Значение $[\eta]$ получают экстраполяцией прямых к нулевой концентрации. После определения рассчитывают молекулярную массу полимера по уравнению Марка-Куна-Хаувинка (значения констант см. в табл. 3 Приложения).

2.3. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Объясните, почему для полимеров используется понятие средняя молекулярная масса. Дайте определения понятиям среднечисловая и среднемассовая молекулярная массы.

2. Сравните значения среднечисловой и среднемассовой молекулярных масс. Объясните, что такое полидисперсность, как это свойство связано со значениями молекулярных масс?

3. Сравните основные способы экспериментального определения молекулярной массы полимеров. Укажите их достоинства и недостатки.

4. Раскройте сущность вискозиметрического метода определения молекулярной массы полимеров.

5. Раскройте сущность понятий относительная вязкость, удельная вязкость, приведенная вязкость.

6. Запишите уравнение Марка-Куна-Хаувинка. Раскройте сущность величин входящих в него.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 3 ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА.

Цель работы: формирование практических навыков экспериментальных исследований в области химии и технологии полимеров и композитных материалов на полимерной основе с использованием современных приборов и методов.

Задачи: изучить закономерности процессов деструкции полимеров в различных условиях, установить основные причины старения полимеров и способы снижения влияния негативных факторов среды на эксплуатационные свойства полимеров, установить состав продуктов термодеструкции полиметилметакрилата.

3.1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Деструкцией полимеров называют процесс разрушения макромолекул, сопровождающийся уменьшением молекулярной массы и изменением химической структуры. Как следствие – изменяются механические, электрические, теплофизические и другие свойства. Протекание деструкции является причиной старения полимеров и снижения сроков работы полимерных изделий.

Хотя деструкция часто является нежелательной побочной реакцией, ее нередко проводят сознательно для частичного снижения степени полимеризации, чем облегчаются переработка и практическое использование полимеров.

Изучение деструкции дает возможность установить, в каких условиях могут перерабатываться и эксплуатироваться полимеры, позволяет разработать эффективные методы защиты полимеров от различных воздействий, найти способы получения полимеров, которые мало чувствительны к деструкции, и т.д. Знание механизма и закономерностей деструкции дает возможность усилить или ослабить ее по желанию в зависимости от поставленной задачи.

Деструкция может проходить под действием физических (тепло, свет, радиация), химических, механических (дробление, перетирание, ультразвук) и биологических (грибки, плесень, бактерии) факторов. Деструкция под действием физических факторов не обладает избирательным характером ввиду близости энергетических параметров связей цепи. Химическая деструкция, как правило, связана с разрушени-

ем конкретных связей макромолекулы в зависимости от природы действующего реагента. Так, например гидролиз полисахаридов приводит к образованию моносахаридов.

По характеру продуктов распада различают деструкцию по закону случая и деполимеризацию. Первый вид деструкции напоминает процесс, обратный реакции поликонденсации, при этом образуются осколки молекулы превышающие размеры мономерного звена. Молекулярная масса полимера при этом падает очень быстро. При деполимеризации имеет место последовательный отрыв мономеров от конца цепи, т.е. протекает реакция, обратная росту цепи при полимеризации. В этом случае молекулярная масса падает медленно. Так, у полиметилметакрилата с молекулярной массой 44000 степень полимеризации остаточного продукта практически не меняется до тех пор, пока деполимеризация не прошла на 80%.

ХИМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ

Наиболее распространенным видом химической деструкции является гидролитическая деструкция (гидролиз). Гидролитическая деструкция связана с разрушением макромолекулы за счет реакции присоединения воды. Реакция значительно ускоряется в кислой и щелочной среде, т.к. катионы водорода и гидроксид-ионы являются катализаторами этого процесса. Склонность к гидролизу определяется природой функциональных групп и связей макромолекулы, а также физической структурой полимера. Гидролитическая деструкция может сопровождаться гидролизом боковых функциональных групп, вызывающим изменение химического состава полимера, но концевые группы, возникающие при разрыве макромолекулы, не отличаются по своей природе от концевых групп исходного полимера. При небольшой степени деструкции доля этих вновь возникающих групп настолько мала, что практически не приводит к изменению ни состава, ни свойств полимера. По мере возрастания степени деструкции доля концевых групп увеличивается, что сильнее сказывается на свойствах полимера.

Легче всего гидролитической деструкции подвергаются гетероцепные полимеры, такие как, полиэфиры и полиамиды. За счет содержания в своем составе полярных групп (сложноэфирная, амидная) эти полимеры являются очень гидрофильными, т.е. склоны к влагопоглощению в процессе эксплуатации и хранения. Некоторые виды этих

полимеров могут поглощать до 10% воды по массе. Само по себе поглощение влаги приводит к нестабильности размеров образцов, а кроме того влияет на механические свойства полимеров. Но в еще большей степени содержание воды сказывается при термической переработке методами экструзии и литья под давлением, т.к. повышение температуры способствует протеканию процессов гидролиза, приводящим к необратимым изменениям свойств полимера. Вторичной переработке полиэфиров и полиамидов можно подвергать только высушенное сырье. Сырье для переработки должно поставляться только в герметичных контейнерах, которые открывают только непосредственно перед загрузкой сырья.

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ

Наблюдается как у гетероцепных так и у карбоцепных полимеров. Окислительная деструкция мало избирательна, что связано со свободнорадикальным механизмом этого процесса. Скорость реакции растет в присутствии обычных инициаторов цепной полимеризации и ничтожных примесей металлов переменной валентности, таких как железо, медь, марганец и т.д.

Скорость окисления ненасыщенных полимеров (каучуки) непосредственно связана с концентрацией перекисей, образующихся за счет присоединения кислорода по месту двойной связи или в результате реакции с α -водородным атомом.

При окислительной деструкции насыщенных полимеров (полипропилен, полиэтилен, полиизобутилен, поливинилхлорид и др.) также возможно начальное образование перекисей, но процесс протекает медленнее. Однако, при наличии в молекуле третичных атомов углерода (полипропилен, поливинилхлорид) образование перекисей значительно ускоряется.

Для повышения устойчивости полимеров к окислительной деструкции в состав композиций вводят специальные добавки – ингибиторы. Ингибиторы, вызывают обрыв радикальных цепей, тем самым тормозя окисление. Поглощение кислорода начинается только после полного расходования ингибитора. Ингибитор, не препятствуя присоединению кислорода к ненасыщенной молекуле, энергично связывает перекисные радикалы. Среди наиболее активных ингибиторов можно назвать стерически затрудненные алкилфенолы (2,6-дитретбутил-п-

крезол и его производные (агидолы)), п-метоксифенол, ароматические амины и ряд других.

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ

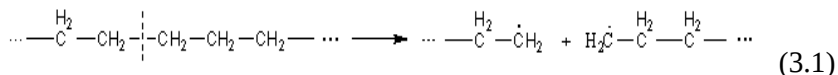
Термическая деструкция принципиально не отличается от процессов крекинга и также протекает по цепному свободнорадикальному механизму. Она ускоряется веществами, легко распадающимися на свободные радикалы (перекиси) и тормозится акцепторами последних.

Характерная особенность термической деструкции состоит в том, что она приводит не только к снижению степени полимеризации и изменению структуры макромолекулы, но также сопровождается и деполимеризацией. Выход мономера зависит от условий деструкции и синтеза полимера, кроме того, от природы самого полимера.

Тепловая деструкция начинается с разрыва одной из химических связей макромолекулы. Это может происходить в основной или в боковых цепях. Наиболее слабыми связями карбоцепных полимеров являются, в принципе, углерод-углеродные. Среднее значение энергии разрыва таких связей составляет 340 кДж/моль (энергия разрыва связи C–H составляет 415 кДж/моль, – связи C–O – 720 кДж/моль). Но не все углерод-углеродные связи, даже основной цепи макромолекулы полимера равноценны по энергиям. Наличие боковых цепей, кратных связей и, особенно, гетероатомов и ароматических циклов в боковых цепях существенно отражается на прочности связей углеродных атомов цепи между собой. Степень и характер этого влияния определяют чувствительность полимера к действию тепла (термостабильность или термостойкость) и место разрыва основной цепи.

По месту разрыва основной цепи для карбоцепных полимеров выделяют два наиболее типичных варианта:

1. Разрыв цепи в случайных местах (по закону случая). Так начинаются превращения, например, полиэтилена, полипропилена:



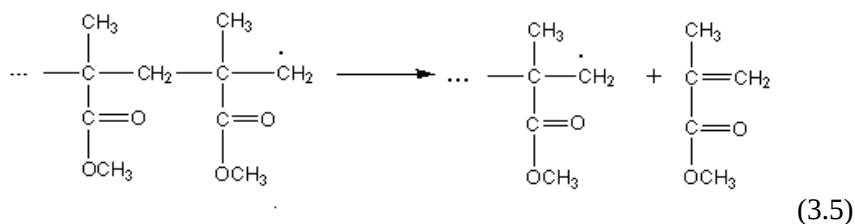
2. Разрыв цепи не в случайных местах, а у концов макромолекулы. Такой вариант характерен для полимеров, содержащих на концах цепей двойные связи. Например, для полиметилстирола, полиметилметакрилата:



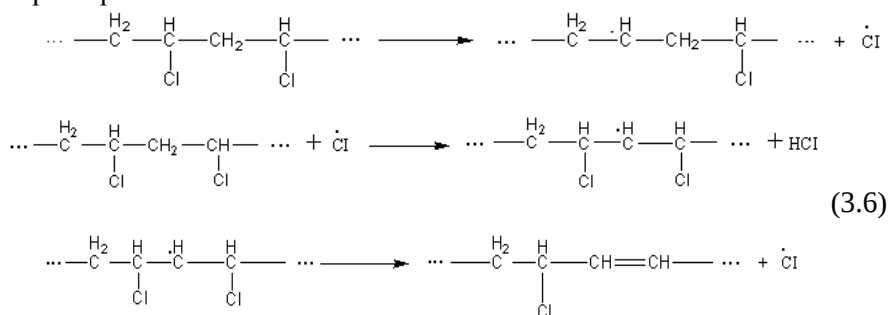
Одним из путей развития такого процесса являются так называемые реакции передачи цепи. В этих реакциях происходит стабилизация (гибель) исходного радикала за счёт отрыва им атома водорода от нейтральной полимерной макромолекулы с её превращением в новую радикальную частицу, (реакция 3.3):


$$\cdots \overset{\cdot}{\text{C}}(\text{H})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\cdots \longrightarrow \cdots \overset{\text{H}_2}{\text{C}}-\overset{\cdot}{\text{CH}_2} + \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\cdots$$


Конечными итогом превращений может быть образование как низкомолекулярных продуктов, так и макромолекул с длинными боковыми цепями и поперечными сшивками.



Термодеструкция галоидсодержащих карбоцепных полимеров протекает преимущественно без разрыва связей цепи. Здесь отщепляются заместители и образуются кратные связи. Так ведет себя, например, поливинилхлорид (реакция 3.6). Реакция имеет ионно-радикальный характер:



(3.7)

Выделяющийся хлористый водород оказывает аутокаталитическое действие на процесс термораспада, ускоряя его.

Приведенные реакции – только одни из многих, протекающих при термодеструкции. Химические превращения, протекающие при нагревании полимеров, включают и деструкцию под действием кислорода воздуха, с которым соприкасается нагретый полимер, и реакции сшивания по образовавшимся двойным связям, и новую полимеризацию выделившихся мономеров и многие другие. В результате всегда образуется большое количество летучих продуктов (смеси различных низкомолекулярных соединений) и нелетучих веществ – смолистый остаток, превращающийся, в конце концов, в уголь. О сложности и многозначности, протекающих при термодеструкции процессов свидетельствует состав выделяющихся газов. В продуктах пиролиза поливинилхлорида, например, помимо хлористого водорода присутствуют низкомолекулярные алканы и алкены, ацетилен, ароматические соединения, хлорированные углеводороды и др.

Скорость термодеструкции прямо зависит от температуры. Для каждого полимера существует пороговое значение температуры, выше которой начинается его быстрый распад. Для большинства полимеров таким порогом являются 200 – 300°C. У некоторых полимеров эта величина выше. Так, интенсивное разложение политетрафторэтилена начинается с 350 – 400°C. Известны и более термостойкие материалы.

Разложение полимеров сопровождается изменением окраски и ухудшением всех физико-механических свойств. Это заставляет искать средства предупреждения или замедления деструкции вообще и термодеструкции в частности.

Кинетические измерения показывают, что скорости первичных реакций разрыва цепей при пиролизе сравнительно невелики и эти реакции сами по себе не приводят при разумных температурах к существенным изменениям свойств и массы полимера. Со значительно большими скоростями проходят реакции образовавшихся свободных радикалов. Именно эти вторичные реакции и ответственны за разрушение полимерных материалов. Отсюда следует, что любые факторы, затрудняющие протекание вторичных цепных свободно-радикальных процессов, будут способствовать повышению термостабильности и сроков службы полимерных изделий.

Наиболее эффективным средством, тормозящим процессы деструкции, является введение в полимер добавок других веществ, «гасящих» радикальные частицы или связывающих образующиеся аутокатализаторы. Химическая природа таких добавок-стабилизаторов (ингибиторов) может быть различной и они подбираются индивидуально для каждого типа полимера. Например, в поливинилхлорид вводятся вещества, способные связывать выделяющийся хлористый водород и тем предотвращать его каталитическое действие на деструкцию. Такими добавками могут служить из неорганических соединений: гидрофосфит свинца (PbHPO_3), карбонат свинца (PbCO_3), свинцовый глет (PbO), свинцовый сурик (Pb_3O_4), основной карбонат свинца ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$), карбонат натрия (Na_2CO_3), силикаты натрия (Na_2SiO_3) и свинца (PbSiO_3), фосфаты натрия - Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 . Из металлоорганических соединений хорошее стабилизирующее действие оказывают металлические мыла (соли жирных кислот): кальциевые, магниевые, цинковые, свинцовые, бариевые. Органическим стабилизаторам относятся мочевины и тиомочевины, их производные, меламин, эпокси соединения и др.

Эффективность стабилизатора определяется не только его природой. Она прямо зависит от величины его активной поверхности (дисперсности вещества) и тщательности распределения по массе полимера.

ФОТОХИМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ

Полимеры в процессе эксплуатации почти всегда подвергаются действию света. Если длина волны излучения достаточно мала, то кванты света настолько велики, что поглощение их полимеров вызывает разрыв химических связей макромолекулы с образованием свободных радикалов. В результате инициированной цепной реакции могут измениться молекулярный вес, строение и свойства полимеров. Например, при действии УФ-излучения на разбавленные растворы каучука в атмосфере азота уменьшается молекулярная масса полимера, в более разбавленных растворах наоборот, наблюдается ее увеличение. Под действием света с длиной волны 230 – 410 нм увеличивается жесткость и снижается растворимость каучука. При температуре порядка 150°C действие УФ-излучения приводит к деполимеризации (фотолизу) каучука с образованием изопрена.

В большинстве случаев фотохимическая деструкция сопровождается процессами гидролиза и окисления за счет влаги и кислорода воздуха, активированными солнечной энергией, что придает реакции очень сложный характер. При этом интенсивность и глубина протекающих процессов зависят от длины волны света, интенсивности облучения, сопутствующего процесса нагрева, наличия ингибиторов или инициаторов, а также от природы полимера.

СТАРЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

Старение представляет собой процесс самопроизвольного изменения свойств полимеров (прочности, эластичности, твердости и др.), протекающий при хранении или эксплуатации полимеров и материалов на их основе. Старение является, прежде всего, результатом химических процессов, обусловленных действием кислорода, озона, нагревания, света, радиоактивного излучения, механических деформаций и т.д. Из перечисленных факторов решающее значение имеет действие кислорода, остальные играют роль инициаторов окисления.

На практике старение обычно является результатом одновременно действия комплекса факторов. Например, на открытом воздухе (атмосферное старение) окислительное старение сопровождается световым, на световое старение накладывается тепловое, так как действие света приводит к разогреванию полимера.

В близкой связи с процессами старения находится явление усталости полимеров. К усталости полимеров приводят многократные деформации (динамическая усталость) или длительное нахождение полимера в напряженном состоянии (статическая усталость). Эти изменения могут вначале иметь как обратимый, так и необратимый характер, но, накапливаясь, всегда приводят к необратимым изменениям, которые заканчиваются разрушением полимерного образца. Химические изменения, как правило, необратимы, физические же обратимы. Усталость как правило измеряется числом циклов деформации, приводящим к разрушению полимерного материала.

При возникновении усталости большое значение имеют различные механохимические процессы, которые усиливаются в присутствии кислорода, света и других агентов, вызывающих деструкцию.

Деформация полимеров, прежде всего, приводит к разрыву полимерных цепей или к ускорению прочих возможных видов деструкции. Возникающие при этом свободные радикалы инициируют химические процессы. Механические напряжения создают пространственную направленность химических процессов и изменяют структуру полимера, вследствие чего появляется анизотропия механических свойств. В процессе старения выявляются дефекты сформировавшиеся на стадии получения полимеров и композиций на их основе. Так, недостаточно полное смешение приводит к возникновению областей с пониженным содержанием ингибитора, - именно в этих точках под действием механических деформаций, либо случайных причин, раньше всего начинаются цепные химические реакции, инициированные свободными радикалами, и происходят наиболее сильные изменения структуры. В результате в этих точках появляются микродефекты, которые в дальнейшем катастрофически разрастаются до разрушения образца. Подтверждением местного (локального) характера разрушения подтверждается тем фактом, что полимерный материал в разрушенном изделии мало отличается по механическим свойствам от исходного.

3.2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Оборудование: колбонагреватель; установка для перегонки жидкостей при атмосферном давлении с колбой Вюрца, термометром, прямым водяным холодильником с алонжем; рефрактометр; термометр на интервал температур 100 – 350°C с ценой деления не более 2°C; колба-приемник вместимостью 25 - 50 мл, цилиндры; весы химические.

Реактивы: полиметилметакрилат в виде стружки или кусочков, размером не крупнее 5-10 мм.

Выполнение работы

Для деполимеризации 10-15 г полимера (навеска должна быть точной) помещают в колбу Вюрца (рис. 1), предварительно взвешенную на технических весах. К колбе Вюрца присоединяют водяной холодильник и через аллонж приемник (также предварительно взвешенный на технических весах).

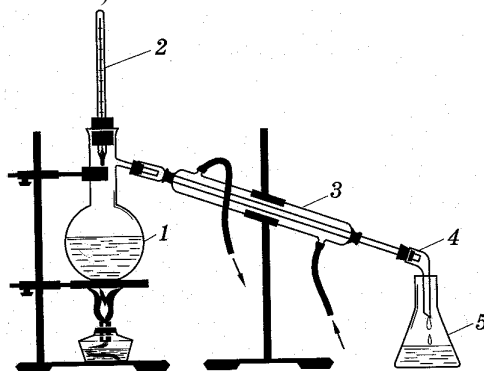


Рисунок 3.1. Прибор для термического разложения полиметилметакрилата.

(1-колба Вюрца; 2-термометр; 3-холодильник Либиха;
4-аллонж; 5-приемная колба).

Затем полимер нагревают до разложения. Продукты деструкции после конденсации в водяном холодильнике собирают в приемнике.

Температура деструкции контролируется термометром. После появления первых капель конденсата уменьшите скорость нагревания. Продолжайте эксперимент при температуре в колбонагревателе не выше 300°C до окончания деполимеризации, о чем можно судить по прекращению образования конденсата. Для ускорения процесса эвакуации паров рекомендуется обернуть цилиндрическую часть колбы Вюрца асбестовой бумагой или фольгой.

После отключения колбонагревателя и его охлаждения разберите прибор, взвесьте перегонную колбу с образовавшейся смолой и приемник с конденсатом (мономером).

После полного разложения полимера определяют вес остатка, вес жидких продуктов и глубину деполимеризации. Составляют материальный баланс процесса разложения.

Жидкие продукты деструкции подвергают фракционной перегонке с дефлегматором и идентифицируют их по температуре кипения и показателю преломления. При перегонке отмечают температуру падения первой капли и в каждую предварительно взвешенную пробирку отбирают фракцию, выкипающую в интервале температур 5°C. Нагрев колбы регулируют таким образом, чтобы скорость перегонки не превышала 1 капли в секунду. Отмечают температурные интервалы кипения каждой фракции и определяют вес фракций. Для каждой фракции определяют показатель преломления. Показатель преломления определяют также для предложенных индивидуальных чистых акриловых мономеров (метилметакрилат, бутилметакрилат, 2-этилгексилметакрилат, 2-гидроксиэтилметакрилат).

Метилметакрилат – мол. масса – 100,12; плотность – 0,936, температура кипения, °C – 100,0; показатель преломления, n_D = 1,4150. Бесцветная прозрачная жидкость с резким характерным запахом. При хранении без ингибитора полимеризуется.

С воздухом образует взрывоопасные смеси при содержании метилметакрилата в воздухе 4,9-12,5 % мол. Температура воспламенения 10°C. Оказывает наркотическое и общее токсическое действие. Раздражает слизистые оболочки верхних дыхательных путей и глаз.

Запишите схему реакции разложения полиметилметакрилата. На основании данных рефрактометрического анализа определите фракции с наибольшим содержанием метилметакрилата.

Составьте материальный баланс процесса разложения в соответствии с таблицей 3.1.

Таблица 3.1

Материальный баланс разложения полиметилметакрилата.

Наименование сырья	Термическое разложение ПММА			
	Взято для разложения		Получено	
	г	%	г	%
ПММА				
Итого:				
Фракция 1				
Фракция 2				
Фракция 3				
Потери				
Итого:				

3.3. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что называют деструкцией полимеров?
2. Какие воздействия могут вызвать деструкцию?
3. Что такое деполимеризация?
4. Какие продукты образуются в результате термодеструкции?
5. Приведите примеры термодеструкции с разрывом и без разрыва цепи.
6. Опишите кинетическую схему термодеструкции по радикально-цепному механизму.
7. Какие виды излучений высоких энергий вызывают деструкцию полимеров?
8. Какие длины волн при УФ-облучении вызывают фотодеструкцию полимеров?
9. Каковы способы замедления деструкции?
10. Почему эффективность действия стабилизатора зависит от степени равномерности его распределения по массе полимера?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 4 ЭМУЛЬСИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА.

Цель работы: формирование практических навыков экспериментальных исследований в области химии и технологии полимеров и композитных материалов на полимерной основе с использованием современных приборов и методов.

Задачи: изучить закономерности процессов радикальной полимеризации, основные способы радикального инициирования, методы осуществления радикальной полимеризации, получить полиметилметакрилат эмульсионной полимеризацией метилметакрилата.

4.1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

В основе получения высокомолекулярных соединений лежат две реакции: реакция полимеризация и реакция поликонденсации. Отличаются они характером исходных реагентов и видом образующихся продуктов. Сравнительная характеристика этих реакций приведена в таблице 4.1.

Таблица 4.1.

Сравнительная характеристика реакций полимеризация и поликонденсации.

Критерии сравнения	Полимеризация	Поликонденсация
Механизм процесса	Цепная реакция присоединения	Цепная реакция замещения
Исходные реагенты	Мономеры, содержащие в молекулах кратные связи или легко разрывающиеся циклы	Молекулы имеющие в своем составе две и более функциональных групп.
Продукты	Полимер	Полимер и побочный низкомолекулярный продукт (вода, аммиак, спирты, хлороводород и др.).
Структура элементарного звена	Соответствует структуре исходно-	Не соответствует структуре исходного

	го мономера	мономера из-за образования низкомолекулярного продукта.
Зависимость молекулярной массы от времени реакции	Не зависит от времени реакции	Увеличивается по мере протекания реакции

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Реакция полимеризации включает 3 стадии: инициирование, рост цепи и обрыв цепи.

Инициирование – процесс формирования первичного активного центра. Способ инициирования определяет механизм реакции полимеризации. Образование активного центра происходит в результате разрыва химической связи в молекуле инициатора. Существуют два способа разрыва ковалентной связи:

а) гомолитический (радикальный) – электронная пара, образующая связь, делится поровну, в результате чего образуются две активные частицы со свободной валентностью – радикалы. Радикалы провоцируют радикальный механизм полимеризации.

б) гетеролитический (ионный) – электронная пара притягивается к одному из атомов, образующих связь, в результате чего возникают два иона. Ионы провоцируют ионную полимеризацию (катионную или анионную).

МЕТОДЫ РАДИКАЛЬНОГО ИНИЦИИРОВАНИЯ

Радикальная полимеризация может быть иницирована термическим, фотохимическим, химическим, радиационнохимическим методами.

Термоиницирование происходит при нагревании мономера. В чистом виде встречается крайне редко, т.к. даже ничтожные примеси кислорода и некоторых других веществ могут выполнять роль инициаторов, искажая тем самым чисто термический характер реакции. Термоиницирование обладает высокой энергией активации, поэтому процесс протекает очень медленно. Так, например, при термической полимеризации метилметакрилата при 70°C образуется только 0,0081% полимера в час, а при 130°C – 0,125%. Хотя повышение температуры позволяет ускорить процесс, но при этом уменьшается мо-

лекулярная масса полимера и нарушается регулярность строения макромолекулы.

Фотополимеризация инициируется освещением непосредственно мономера или мономера в присутствии фотосенсибилизатора. Метод удобен в плане технической реализации, позволяет регулировать скорость процесса изменяя интенсивность излучения, а кроме того, при наличии в молекуле мономера двух различных типов двойных связей, можно, применяя соответствующие длины волн, вызывать полимеризацию за счет одной связи, не затрагивая другой.

Считается, что не все поглощенные кванты света вызывают инициирование. Степень использования световой энергии характеризуется коэффициентом эффективности фотоинициирования – β , который определяется соотношением:

$$v_u = \beta I,$$

где v_u – скорость инициирования, I – интенсивность света; β зависит от длины волны и природы мономера.

Скорость фотополимеризации пропорциональна квадратному корню из интенсивности облучения, т.к. обрыв цепи обусловлен соединением двух макрорадикалов.

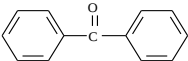
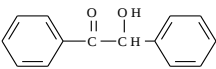
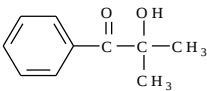
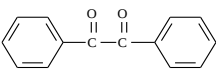
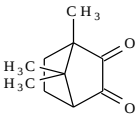
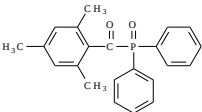
Из-за низкой энергии активации фотоинициирования скорость его не зависит от температуры. При удалении источника света, реакция некоторое время протекает в темноте (темновая фаза) постепенно затухая. Наличие такой реакции объясняется малой подвижностью макрорадикалов в вязкой среде (раствор полимера в мономере), затрудняющей процессы обрыва цепи.

Т.к. молекулярная масса полимеров, полученных при цепной полимеризации, прямо пропорциональна скорости роста и обратно пропорциональна квадратному корню из скорости инициирования, то повышение температуры, ускоряющее рост цепи и почти не влияющее на скорость инициирования, приводит к увеличению молекулярной массы. Это резко отличает фотополимеризацию от других методов полимеризации.

Для облегчения фотополимеризации часто в реакционную смесь вводят фотосенсибилизаторы – вещества, молекулы которых чрезвычайно легко распадаются под действием света на свободные радикалы. Использование фотосенсибилизаторов также позволяет осуществлять полимеризацию в выбранном узком интервале длин волн. Наибольшее распространение получили производные бензоина и бензофенона.

Таблица 4.2

Производные бензоина и бензофенона

Фотоинициатор	Формула	Основные линии поглощения, нм
Бензофенон		250-350
Бензоин		320-350
2-гидрокси-2-метилпропиофенон		265-280 320-335
Бензилкеталь		320-350
d,l-камφοхинон		450-470
2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфиноксид		250-340 360-410

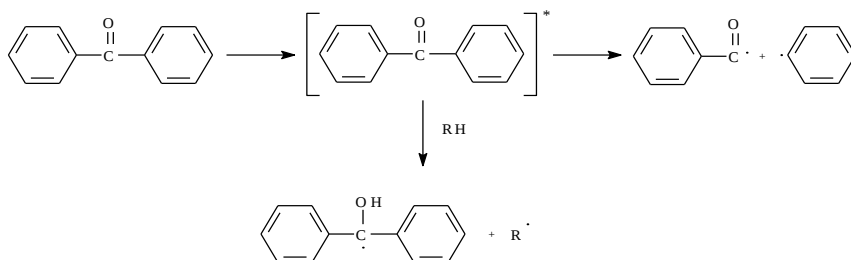


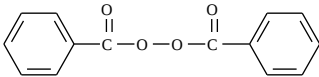
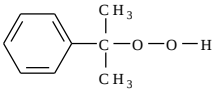
Рисунок 4.1. Схема фотораспада молекулы бензофенона.

На сегодняшний день большое распространение получили ацилфосфиноксиды (2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфиноксид, ТРО). Его спектр поглощения лежит в ближней УФ-области, имея максимум при 360 нм. Характеризуется незначительным пожелтением и высокой светостабильностью. Часто используется в паре с гидроксиалкилфенонами, такими как 2-гидрокси-2-метилпропиофенон в виде смеси 1:1.

Химическое инициирование заключается в использовании специальных реагентов – инициаторов, которые чрезвычайно легко распадаются с образованием свободных радикалов либо при небольшом нагревании, либо в присутствии активаторов. Наиболее широкое распространение получили химические инициаторы перекисной природы – органические и неорганические перекиси: пероксид водорода, пероксодисульфаты, перекись бензоила, гидропероксид изопропилбензола и др. Из неперекисных инициаторов широко известен динитрил азодиизомасляной кислоты.

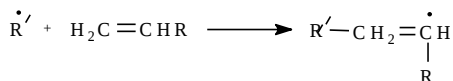
Таблица 4.3

Химические инициаторы.

Инициатор	Формула	Условия радикального распада
Пероксид водорода	$\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$	Нагревание (40°C), катализ ионами переходных металлов
Пероксодисульфаты калия и аммония	$\begin{array}{c} \text{O} & & \text{O} \\ & & \\ \bar{\text{O}}-\text{S}-\text{O}-\text{O}-\text{S}-\bar{\text{O}} \\ & & \\ \text{O} & & \text{O} \end{array}$	Нагревание (80°C), катализ ионами переходных металлов и третичными аминами
Перекись бензоила		Нагревание (80°C), катализ третичными аминами
Гидроперекись изопропилбензола		Нагревание (40°), катализ октоатом кобальта

Динитрил азодиизо- масляной кислоты (азонитрил)	$\begin{array}{c} \text{CN} \qquad \qquad \text{CN} \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	Нагревание (40°C), фотои- нициирование
---	--	--

Образующиеся при распаде инициатора первичные радикалы присоединяются к молекуле мономера с образованием новых радикалов и т.д.:



Во время реакции инициатор расходуется и образующаяся макромолекула содержит его осколки.

Не все радикалы, образовавшиеся из инициатора, иницируют полимеризацию. Доля радикалов, ставших родоначальниками полимерных цепей – называется эффективностью инициирования. При диссоциации инициатора в жидкой среде образовавшаяся пара радикалов оказывается в «клетке», состоящей из молекул мономера и окружающей пару со всех сторон. В течение примерно 10^{-10} с эти радикалы находятся в непосредственной близости друг к другу и могут поэтому рекомбинировать. Это явление называется первичной рекомбинацией или клеточным эффектом.

В дальнейшем вследствие беспорядочного движения молекул расстояние между первичными радикалами увеличивается и тем самым уменьшается возможность их вторичного столкновения. Тем не менее, вероятность рекомбинации остается на много больше вероятности присоединения радикалов к менее реакционноспособным молекулам мономера.

Следовательно, эффективность инициирования, которая колеблется в пределах 0,6 – 1, определяется величиной клеточного эффекта (скорость первичной рекомбинации) и мало зависит от природы мономера, среды, концентрации инициатора и температуры. Но эти факторы могут оказать то или иное влияние на степень дезактивации первичных радикалов, вышедших из клетки, т.е. на их способность обрывать растущие цепи или участвовать в каких-либо побочных реакциях.

РОСТ МАКРОРАДИКАЛОВ

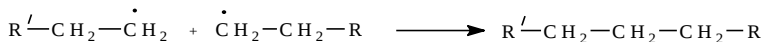
Обычно процесс роста цепи длится всего несколько секунд и заканчивается ее обрывом. Хотя скорость полимеризации на начальных этапах реакции и является постоянной величиной, она падает по мере

возрастания вязкости системы в результате образования значительных количеств полимера.

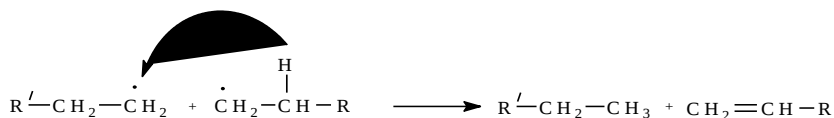
ОБРЫВ ЦЕПИ

Обрыв цепи – процесс, приводящий к насыщению свободной валентности растущего радикала и не сопровождающийся образованием нового радикала. В зависимости от величины, активности и строения макрорадикала, от вязкости среды, температуры, состава реакционной смеси и других факторов механизм обрыва цепи может быть различным.

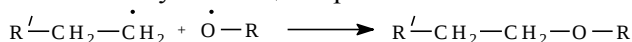
Рекомбинация радикалов – взаимодействие двух радикалов между собой с исчезновением обоих:



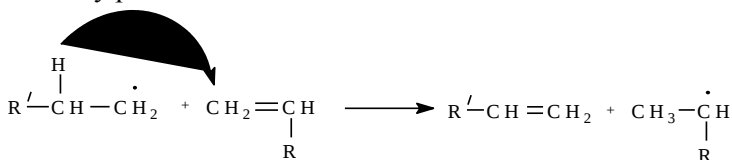
Диспропорционирование макрорадикалов – процесс, заключающийся в переносе атома (чаще атома водорода) от одного макро радикала к другому с образованием на конце одной молекулы кратной связи, а на конце другой молекулы насыщенного фрагмента:



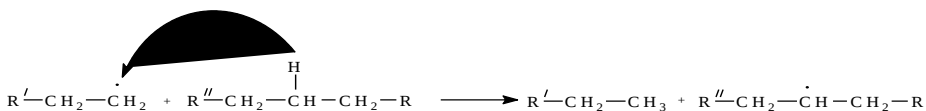
Обрыв на инициаторе – присоединение к концу растущего макро-радикала осколка молекулы инициатора:



Передача на мономер – специфическое взаимодействие растущего макро радикала с мономером, приводящее к обрыву данного макрорадикала и началу роста нового:



Передача на полимер – взаимодействие растущего макрорадикала с внутренним атомом углерода соседней макромолекулы, в результате чего данный радикал исчезает, а второй молекулы возникает активный центр роста боковой цепи:



По мере увеличения вязкости среды возможность встречи макро-радикалов своими реакционноспособными концами становится все меньше и меньше, вследствие чего падает вероятность обрыва путем рекомбинации. Благодаря этому резко возрастает время жизни радикалов. Если прервать полимеризацию при помощи охлаждения, то макрорадикалы долго не исчезают из реакционной массы. Если после длительного выдерживания при низкой температуре вторично нагреть смесь до первоначальной температуры, то полимеризация возобновляется с прежней скоростью.

Длительная жизнь макрорадикалов связана с низкой скоростью диффузии малоподвижных макрорадикалов в вязкой среде.

Длительной жизнью макрорадикалов объясняется и явление резкого самоускорения полимеризации на более поздних стадиях – гель-эффект. Гель-эффект связан с быстрым увеличением вязкости среды и, как правило, сопровождается повышением молекулярной массы полимера. Удлинение жизни макрорадикалов неизбежно приводит к возрастанию их концентрации в реакционной смеси, а это, в свою очередь, к увеличению числа молекул мономера, присоединяющихся к ним в единицу времени. Особенно велико значение гель-эффекта в тех случаях, когда гелеобразование наступает на ранних стадиях полимеризации, например, при получении сетчатых полимеров.

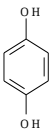
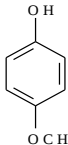
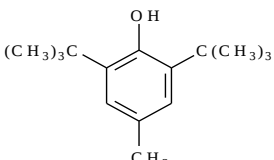
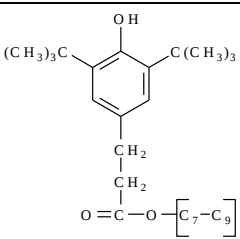
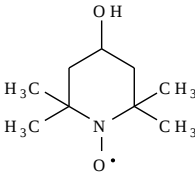
ИНГИБИТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Явление обрыва и передачи цепи широко используется для предотвращения преждевременной полимеризации при хранении мономеров, компаундов и для регулирования процесса полимеризации. В состав вводятся ингибиторы (стабилизаторы), которые обрывают активные растущие цепи при этом превращаясь в неактивные радикалы неспособные инициировать полимеризацию. Кроме того, будучи легко окисляющимися веществами, они разрушают перекиси, которые могут образоваться при взаимодействии мономера с атмосферным кислородом.

Ингибиторами служат хиноны, стерически затрудненные ароматические амины, фенолы, нитроксилы, органические соли меди, железа, цинка, свинца и др.

Таблица 4.4

Ингибиторы полимеризации.

Ингибитор	Формула	Схема ингибирования
Гидрохинон		
п-метоксифенол		
2,6-дитретбутил- п-крезол (Агидол-1, ионол, ВНТ, Е321)		
Алкиловые эфиры 2,6-дитретбутилфенилпропионовой кислоты		
4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-N-оксил (Гидроксигидро-ТЕМРО)		

Ингибиторы используются для предотвращения полимеризации при синтезе и перегонке мономеров, при проведении химических реакций с ними и т.д. Если нагревать смесь мономера, инициатора и ингибитора, то ингибитор, взаимодействуя с инициатором, постепенно разрушается. По мере расходования ингибитора начинается полиме-

ризация, но скорость ее значительно меньше, чем в отсутствие ингибитора.

При производстве клеящих и пропитывающих составов полимеризацию останавливают при помощи ингибиторов на стадии образования промежуточных вязких продуктов, а перед применением добавляют дополнительное количество инициатора, достаточное для взаимодействия с ингибитором и возбуждения дальнейшей полимеризации.

Кроме ингибиторов используют также замедлители, которые только уменьшают скорость реакции полимеризации. Механизм действия замедлителей аналогичен действию ингибиторов. Отличие состоит в том, что активность новых радикалов, полученных в результате передачи цепи, такова, что не оказывает заметного влияния на скорость полимеризации. Однако, вызывая преждевременный обрыв цепи, они снижают молекулярную массу полимера. Т.к. снижение молекулярной массы пропорционально количеству добавленного регулятора, применение последних дает возможность получать полимеры с желаемым размером молекул.

Обычно регуляторами служат алифатические меркаптаны. Наилучшие результаты дает додецилмеркаптан. При большей длине углеводородной цепи меркаптаны недостаточно активны, при меньшей длине – они быстро расходятся.

ПРАКТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

В зависимости от требований предъявляемых к полимеру и условий его дальнейшей переработки и использования применяют различные методы полимеризации.

Полимеризация в массе (в блоке).

Мономер в смеси с инициатором выдерживают в форме при строго определенной температуре. Готовый полимер может иметь форму блока, стержня, трубки, листа и т.д. Этим путем получают наиболее прозрачные материалы, например органическое стекло.

Из-за большой вязкости и плохой теплопроводности реакционной массы теплота реакции отводится недостаточно быстро, вследствие чего возникают местные перегревы, приводящие к снижению молекулярной массы. Полимеризация различных слоев мономера происходит при неодинаковой температуре, нарушается линейное строение мак-

ромолекулы, увеличивается полидисперсность. Перегрев ведет к возникновению внутренних напряжений, что может приводить к трещинам и разрывам. Кроме того из-за существенного различия плотностей мономера и полимера, наблюдается значительная усадка при полимеризации в блоке, что уменьшает точность отливки. Чем больше размеры образца, тем сложнее получить технически пригодный материал.

Недостатки метода отчасти устраняются при проведении полимеризации с небольшой скоростью или при температурах выше температуры плавления полимера, если это возможно.

Данный метод используется очень ограниченно, главным образом, для получения полиметакрилатов (оргстекло), полистирола и поливинилацетата.

Полимеризация в растворе.

Различают два варианта: когда полимер растворим в растворителе и, когда полимер нерастворим в растворителе.

В первом случае образуется раствор полимера, который может быть непосредственно применен как лак, клей или для пропитки. Благодаря низкой вязкости системы в процессе полимеризации, система легко перемешивается, легко отводится тепло, но из-за легко протекающих процессов обрыва цепи получают продукты с низкой молекулярной массой.

Во втором случае образуются более высокомолекулярные продукты. При этом полимер образуется в виде дисперсии в растворителе и легко отделяется. По этим причинам данный метод нашел значительное применение.

При полимеризации в растворе снижается полидисперсность продукта, т.к. обеспечивается легкость перемешивания и отведение тепла.

Эмульсионная (латексная) полимеризация.

В этом случае мономер предварительно диспергируется в жидкости, в которой практически не растворяется ни мономер, ни полимер и в виде эмульсии подвергается полимеризации. Конечный продукт реакции представляет собой коллоидный раствор полимера, легко коагулируемый обычными методами. Для облегчения эмульгирования мономера и повышения агрегативной устойчивости синтезированных латексов в систему вводятся специальные реагенты – эмульгаторы (соли высших жирных кислот, мыла, соли органических сульфокислот, синтетические моющие средства или другие ПАВ), действие которых заключается в понижении поверхностного натяжения на границе раздела фаз мономер – вода.

Молекула эмульгатора (ПАВ) содержит в своем составе гидрофильную группу (–COOH, –COONa, –SO₃H, –SO₃Na), которая имеет сродство к воде, и гидрофобный углеводородный остаток (C_xH_y–), имеющий сродство к неполярным молекулам.

В отсутствие эмульгатора дисперсия капель мономера в воде, поддерживаемая интенсивным перемешиванием, сразу же после остановки мешалки снова разделяется на два слоя; вследствие высокого натяжения на границе двух фаз, стремящегося уменьшить поверхность раздела, капли сливаются в сплошную массу (коалесценция). При добавлении эмульгатора в такую систему его молекулы адсорбируются на поверхности раздела, ориентируясь таким образом, что гидрофильные группы ориентированы к воде, а гидрофобные к мономеру. Образуется прочный защитный слой, препятствующий коалесценции. Подобная структура называется мицеллой (рис.)

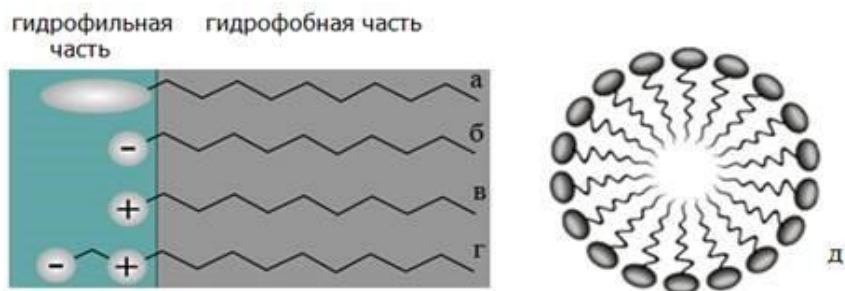


Рисунок 4.2. Мицелла.

Таким образом, полимеризация протекает в своеобразном микроакторе (микроблоке). В сочетании с этим, низкая вязкость системы, обеспечивающая легкость перемешивания и хорошее отведение тепла, приводит к образованию продуктов с высокой молекулярной массой, обладающих высокой степенью регулярности структуры.

Недостатком эмульсионной полимеризации является загрязнение полимера остатками эмульгатора, который будучи электролитом, значительно ухудшает диэлектрические свойства полимера. Это обстоятельство ограничивает применение латексных полимеров. Основное направление использования этих полимеров – производство водно-эмульсионных лакокрасочных материалов.

Суспензионная полимеризация.

При суспензионной полимеризации реакция проводится таким же образом, как при эмульсионной полимеризации, путем перемешива-

ния мономера с водой, но вместо эмульгаторов добавляют гидрофильные полимеры, такие как поливиниловый спирт, полиакриловая кислота, крахмал, а также оксид алюминия, тальк, тонкодисперсная глина (стабилизаторы). Эта разновидность полимеризации иногда называется гранульной, бисерной или жемчужной полимеризацией.

Стабилизаторы, которые применяются в сравнительно больших концентрациях (3 – 5%), адсорбируются на поверхности капель, образующихся при перемешивании, и препятствуют их слипанию. Образующиеся капли относительно большие – диаметр их колеблется от 0,1 до 5 мм в зависимости от условий перемешивания, природы и количества стабилизатора.

Т.к. инициаторы обычно растворимы в мономере, полимеризация протекает внутри капель с образованием шаровидных частиц (бисер, гранулы), легко оседающих без специальной коагуляции с прекращением перемешивания.

Благодаря малой удельной поверхности сравнительно крупных гранул и слабых сил адсорбции стабилизатор легко отмывается и практически отсутствует в готовом полимере. Поэтому такие полимеры обладают высокими диэлектрическими свойствами, а изделия, приготовленные из них, отличаются высокой прозрачностью.

4.2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Приборы:

Колба трехгорлая (200 мл), капельная воронка, термометр, обратный холодильник, мешалка механическая, химический стакан (100 мл), стеклянная палочка, воронка, колбонагреватель, мерный цилиндр, воронка Бюхнера, колба Бунзена, фильтровальная бумага, вакуумный насос.

Реактивы:

Метилметакрилат ($\rho = 0,936 \text{ г / см}^3$), пероксодисульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ или калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, олеиновая кислота, натрия хлорид 10%-ный раствор, дистиллированная вода.

Выполнение работы

В 10 мл дистиллированной воды растворить 0,5 г персульфата аммония. Перелить полученный раствор в трехгорлую колбу и добавить еще 40 мл дистиллированной воды и 0,5 г олеиновой кислоты. Закрепить колбу в лапке штатива, присоединить мешалку, обратный холодильник и термометр (Рис. 1). Нагревать реакционную смесь при перемешивании до 80°C .

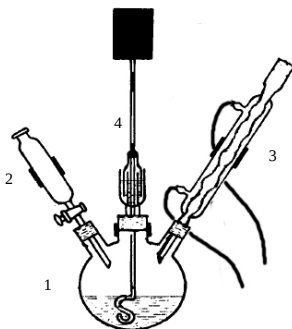


Рисунок 1. Прибор для синтеза полиметилметакрилата.
(1-трехгорлая колба; 2-капельная воронка; 3-обратный холодильник; 4-мешалка)

После достижения указанной температуры заменить термометр капельной воронкой, содержащей 5 г свежеперегнанного метилметакрилата. Из капельной воронки метилметакрилат по каплям и при интенсивном перемешивании внести в реакционную колбу. После приливания всего метилметакрилата заменить капельную воронку термометром и нагревать смесь в течение 40 минут при температуре 80°C .

По окончании процесса полимеризации реакционную смесь охладить до комнатной температуры и добавить к ней 20 мл 10%-ного раствора хлорида натрия для разрушения эмульсии и коагуляции полимера. Эмульсию разрушают в течение 3-4 минут при перемешивании.

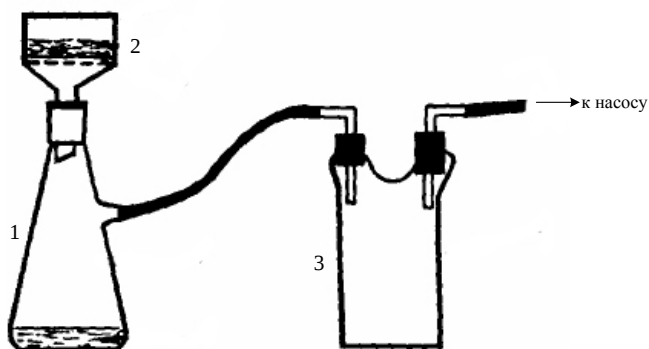


Рисунок 2. Прибор для фильтрования под вакуумом.

(1-колба Бунзена; 2-воронка Бюхнера; 3-предохранительная склянка)

Полимер отделить от раствора фильтрованием на воронке Бюхнера. Для этого собрать прибор для фильтрования (Рис. 2). Вырезать бумажный фильтр, вложить его в воронку Бюхнера, смочить небольшим количеством воды. Соединить колбу Бунзена с вакуумным насосом. Включить насос и выливать смесь на воронку по стеклянной палочке. После отделения жидкой фазы промыть полимер на фильтре 3-мя порциями дистиллированной воды. Полимер высушить при температуре $50-60^{\circ}\text{C}$ и взвесить.

Определите выход продукта полимеризации. Напишите уравнения радикальной полимеризации метилметакрилата в присутствии персульфата аммония.

4.3. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Укажите отличия реакции полимеризации и поликонденсации.
2. Охарактеризуйте основные виды реакции полимеризации.
3. Охарактеризуйте способы радикального инициирования. Приведите схемы процессов, лежащих в основе формирования первичных радикалов.
4. От чего зависит эффективность инициирования? Сформулируйте понятие клеточного эффекта.
5. Охарактеризуйте стадии радикальной полимеризации.
6. Приведите схемы процессов, лежащих в основе обрыва цепи.

7. Объясните связь между условиями проведения полимеризации и величиной молекулярной массы образующегося полимера.

5. Сравните основные способы проведения реакции полимеризации. Укажите их достоинства и недостатки.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 5 СИНТЕЗ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ.

Цель работы: формирование практических навыков экспериментальных исследований в области химии и технологии полимеров и композитных материалов на полимерной основе с использованием современных приборов и методов.

Задачи: изучить закономерности процессов поликонденсации, рассмотреть влияние условий синтеза на структуру молекул образующихся фенолформальдегидных смол, получить фенолформальдегидную смолу резольного типа.

5.1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

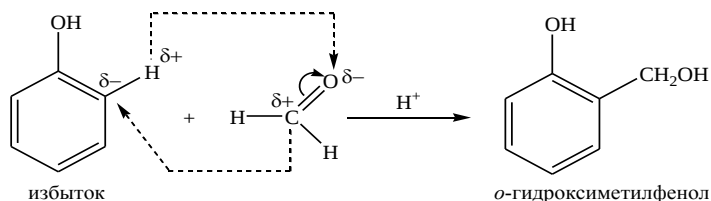
Фенолформальдегидные смолы производят путем поликонденсации фенола с формальдегидом в кислой или щелочной среде. В отличие от полимеризации, продуктом которой является только полимер, поликонденсация сопровождается выделением побочного низкомолекулярного продукта.

На основе фенолформальдегидных смол изготавливают пластические массы, называемые фенопластами. Фенопласты относятся к термореактивным полимерам. Т.е. их отверждение происходит в процессе нагревания. Отвержденная смола теряет способность к плавлению и растворению.

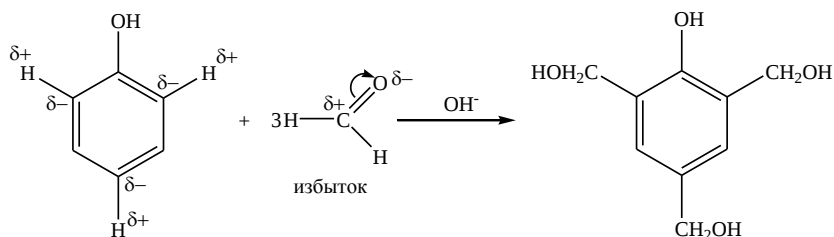
Для изготовления фенопластов в качестве связующего применяют феноло-формальдегидные смолы, а также смолы, получаемые при частичной замене фенола другими веществами (анилин и др.) и частичной или полной замене формальдегида другими альдегидами (фурфурол и др.).

В зависимости от соотношения между фенолом и формальдегидом примененного катализатора (кислый, щелочной) и условий реакций смолообразования получают смолы двух типов - новолачные и резольные.

а) в кислой среде при избытке фенола:

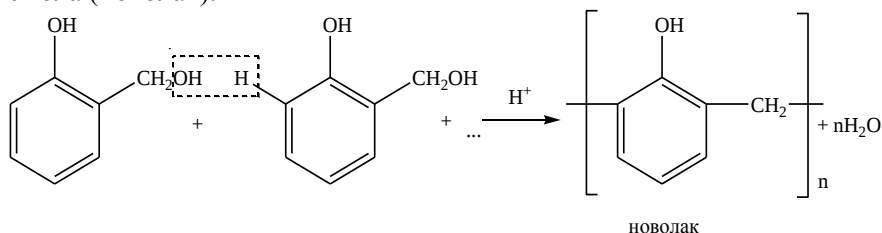


б) в щелочной среде при избытке формальдегида:



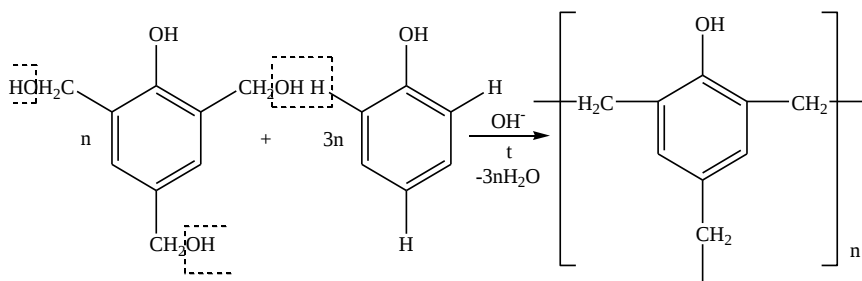
Фенолоспирты конденсируются с образованием фенолформальдегидных смол.

1. Если реакция идёт при избытке фенола в кислой среде при обычном нагревании, то образуется *термопластичная* новолачная смола (новолак):



Новолачные смолы сохраняют способность плавиться и растворяться после многократного нагревания до температуры, принятой при прессовании изделий из фенопластов. Быстрое отверждение новолачных смол происходит только в присутствии специальных отверждающих средств главным образом уротропина (гексаметиленetetрамин). Используются для производства лаков, клея и др.

2. Если реакция идёт при избытке формальдегида в присутствии щелочного катализатора при более сильном нагревании, то образуется *термореактивная* резольная смола (резолы):



Резольные смолы при повышенной температуре, а при длительном хранении даже при обычной температуре переходят в неплавкое и нерастворимое состояние.

Для отверждения резольных смол не требуется добавления отверждающих средств.

ПРОМЫШЛЕННОЕ ПРОИЗВОДСТВО

При изготовлении феноло-формальдегидных смол применяют синтетический фенол, а также фенолы, получаемые из каменноугольной смолы (фенольная и феноло-крезольная фракции, трикрезол, ксиленолы). Помимо перечисленных фенолов применяют их смеси, а также смеси фенола с анилином (феноло-анилино-формальдегидная смола). Формальдегид иногда частично или полностью заменяют фурфуролом. Для получения новолачных смол конденсацию, как правило, проводят в присутствии кислотных катализаторов при избытке фенола.

Новолачные смолы.

Технологический процесс получения твердой новолачной смолы, состоит из стадий конденсации и сушки проводимых, как правило, в одном аппарате. В смесь фенола с формальдегидом вводят такое количество кислого катализатора, чтобы величина pH реакционной смеси составляла 1,6-2,3. Смесь при постоянном перемешивании нагревают до кипения в течении 40-60 минут при атмосферном давлении (реже в вакууме) с включенным обратным холодильником. Через 20 минут после начала кипения в аппарат вводят дополнительную порцию катализатора (0,056 вес. частей кислоты на 100 вес. частей фенола). Кипячение смеси при 95-98°C продолжают еще 1-1,5 часа. По достижению плотности смеси близкого к 1,2 г/см³, конденсацию смолы считают в основном законченной, включают прямой холо-

дильник и начинают сушку, при остаточном давлении не выше 300 мм.рт.ст., обогревая аппарат паром 5-8 ат. Сушку продолжают до достижения температуры каплепадения смолы 95-105°C. После этого смолу сливают из аппарата и охлаждают.

В новолачные смолы часто добавляют смазывающие вещества (олеиновая кислота) и красители. Феноло-формальдегидная новолачная смола в твердом состоянии имеет цвет от светло- до темно коричневого, плотностью около 1,2 г/см³. Такая смола способна многократно плавится и вновь затвердевать, хорошо растворяется в спирте и многих растворителях. Переход смолы из расплавленного состояния при 150-200°C в неплавкое и нерастворимое состояние в отсутствии отвердителя происходит очень медленно.

Температура плавления, вязкость и скорость отверждения новолачных смол изменяется с течением времени очень медленно. Поэтому такие смолы можно хранить в течении нескольких месяцев при любой температуре.

Резольные смолы.

В отличие от новолачных смол разные марки резольных смол обладают несходными свойствами и имеют различное назначение. Часто одну марку резольной смолы не удастся полноценно заменить другой.

Для получения резольных смол применяется такое же сырье, как и для новолачных (фенолы, смеси фенола с анилином, формальдегид). Катализатором служат щелочи и основания, едкий натр, гидроксид бария, аммиак, окись магния.

В производстве резольные смолы применяются в твердом и жидком состоянии. Резольная смола в жидком состоянии представляет собой смесь смолы с водой. Такие смеси, содержащие до 35 % воды, называются эмульсионными смолами. Частично обезвоженные эмульсионные смолы (с влажностью не больше 20 %) называют жидкими смолами.

Твердые резольные смолы по внешнему виду мало отличаются от твердых новолачных смол. Технологический процесс получения твердых резольных смол во многом аналогичен получению новолачных смол. Конденсацию и сушку проводят в одном аппарате. Конденсация, как правило, происходит при температуре кипения реакционной смеси, в течении определенного времени, установленного для каждой марки смолы, сушку проводят при остаточном давлении не выше 200

мм.рт.ст. Процесс сушки контролируют, определяя скорость отверждения смолы на плитке.

Готовую смолу сливают из аппарата возможно быстрее и охлаждают в тонком слое во избежание ее отверждения.

Хранение резольных смол допускается лишь в течении короткого времени (2-3 дня после изготовления), так как при хранении сравнительно быстро возрастает вязкость эмульсионных и жидких смол, а также температура каплепадения и скорость отверждения твердых смол.

Резольные смолы измельчают на таком же оборудовании, что и новолачные смолы. Так как измельченная резольная смола даже при хорошей хрупкости быстро слеживается, хранить ее в таком состоянии не следует.

Резольные фенолоформальдегидные смолы применяют для склеивания дерева с деревом или с металлом. Сцепление получается очень прочным, и этот способ склеивания в настоящее время находит все более широкое применение, особенно в авиационной промышленности. В промышленности склеивание смолами на основе фенола применяется при изготовлении клееной фанеры и древесноволокнистых пластиков. Кроме того, такие смолы успешно используются для изготовления щеток и кистей, а в электротехнике ими отлично склеивают стекло с металлом в лампах накаливания, люминесцентных лампах и радиолампах.

5.2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Приборы: Прибор для поликонденсации (круглая колба 100 мл, насадка для регулирования потока конденсации холодильником с обратного на прямой, холодильник, штатив.

Реактивы: Фенол, формалин 40%-ный, аммиак водный 25%-ный, серная кислота 10%-ная.

Выполнение работы

В круглодонную колбу емкостью 100 мл поместить 18,8 г (0,2 моль) фенола, влить 18,4 мл (0,22 моль) 36%-ного формалина и после тщательного перемешивания массы добавить пипеткой 2 мл (0,13 моль) 25%-ного аммиака. После этого нагревать колбу на асбестовой сетке электроплиткой до кипения, которое поддерживать 40 мин., т.е.

на протяжении всего периода поликонденсации (за начало конденсации принимают момент начала кипения). В процессе конденсации жидкость мутнеет и разделяется на два слоя. Сразу же по окончании конденсации отогнать воду под вакуумом (до 100 мм рт. ст.) на водяной бане или при небольшом нагревании электроплиткой. При этом температура смолы в колбе не должна опускаться ниже 50°C. Отгонку прекратить по достижении смолой температуры 80°C. Продолжительность отгонки составляет около 45 мин.

После выключения нагрева в реакционную смесь ввести 0,12 г (0,002 моль) стеариновой кислоты и 25 мл смеси спирта и толуола в объемном соотношении 9:1. Если смола растворяется слишком медленно, можно ускорить процесс нагреванием колбы на бане с обратным холодильником.

Полученный резольный лак использовать для получения слоистого пластика.

5.3. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Укажите отличия реакций поликонденсации и полимеризации.
2. Каковы особенности термореактивных полимеров?
3. Назовите основные технические методы проведения поликонденсации.
4. Укажите побочные и сопутствующие процессы, сопровождающие реакцию поликонденсации.
5. Объясните, чем отличаются резольные и новолачные фенолформальдегидные смолы? Каковы области их применения?
6. Укажите процессы, протекающие при отверждении термореактивных смол на примере фенолформальдегидных смол.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭПОКСИДНОГО ЧИСЛА И ЭПОКСИДНОГО ЭКВИВАЛЕНТА ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ.

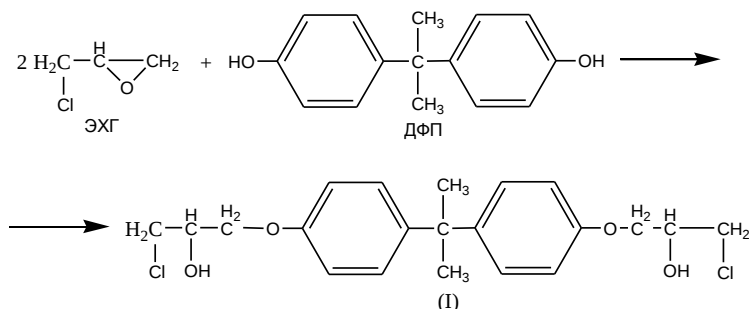
Цель работы: формирование практических навыков экспериментальных исследований в области химии и технологии полимеров и композитных материалов на полимерной основе с использованием современных приборов и методов.

Задачи: определить значение эпоксидного числа и эпоксидного эквивалента различных эпоксидных смол.

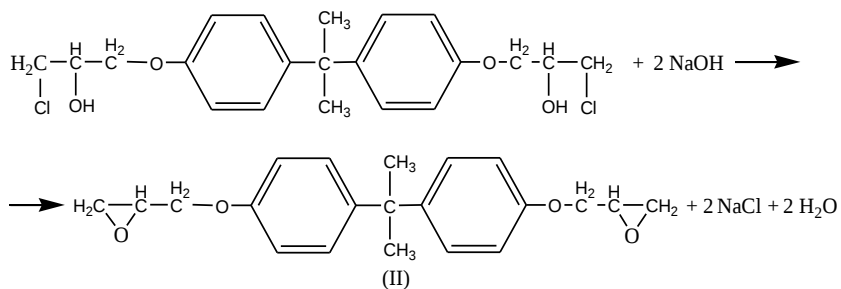
6.1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Эпоксидные смолы являются продуктами взаимодействия эпихлоргидрина с бисфенолами, и представляют собой диглицидиловые эфиры. Наиболее известны продукты, полученные на основе дифенилолпропана (бисфенол А) и бис(п-гидроксифенил)метана (бисфенол F).

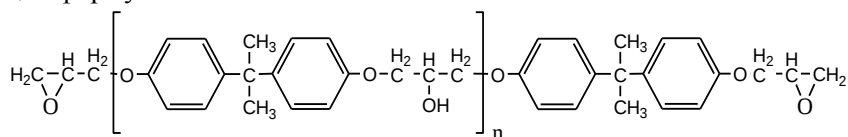
Эпоксидную смолу на основе бисфенола А синтезируют взаимодействием эпихлогидрина (ЭХГ) с дифенилолпропаном (диан, ДФП). При нагревании ДФП с ЭХГ происходит взаимодействие эпоксигрупп ЭХГ с гидроксильными группами ДФП:



Присутствие неорганических оснований (например, NaOH) ускоряет эту реакцию. Образующийся дихлоргидринглицириновый эфир ДФП (I) содержит две вторичные гидроксильные группы. В щелочной среде происходит быстрое отщепление хлороводорода, образуется диглицидиловый эфир ДФП (II) с новыми концевыми эпоксигруппами:



При дальнейшем взаимодействии ЭХГ и ДФП с диглицидиловым эфиром ДФП образуется линейная олигомерная эпоксидиановая смола общей формулы:



где $n = 2 \div 7$.

Эпоксидные смолы имеют концевые эпоксигруппы и вдоль цепи вторичные гидроксильные группы. С увеличением степени поликонденсации n ЭС превращаются из вязких продуктов в полутвердые и хрупкие материалы.

Промышленностью выпускаются ряд марок эпоксидиановых смол. Типы некоторых из них в неотвержденном состоянии приведены в Приложении 3.

Неотвержденные ЭС – термопластичные продукты, бесцветные или окрашенные в желтый (до светло-коричневого) цвет, и консистенцию от вязкой жидкости до твердого хрупкого вещества. Они растворяются в кетонах (ацетон, метилэтилкетон, метилциклогексанон), сложных эфирах (этилацетат), простых эфирах (диоксан, этилцеллозольв). Низкомолекулярные смолы растворяются в спиртах и ароматических углеводородах (бензол, толуол, ксилолы).

Основным параметром, определяющим тип эпоксидной смолы, являются эпоксидное число и эпоксидный эквивалент.

Эпоксидное число – это массовая доля эпоксидных групп в смоле. Эпоксидный эквивалент – это масса вещества, которая содержит 1 моль эпоксигрупп, единицы измерения эпоксидного эквивалента – г/моль.

Знание этих величин необходимо для определения количества отвердителя для отверждения смолы.

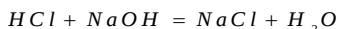
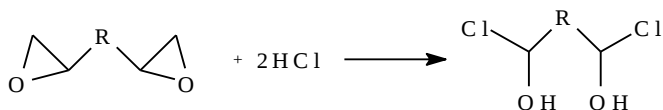
6.2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Оборудование: колбы конические 100 мл, пипетки 5 мл, 10 мл, бюретка 100 мл.

Реактивы: ацетон; соляная кислота; гидроксид натрия 0,1 н. спиртовой раствор; ацетоновый раствор соляной кислоты (готовят смешение 1 мл соляной кислоты с 40 мл ацетона, раствор годен в течение 8 ч); метиловый красный (индикатор) 0,1%-ный спиртовой раствор.

Определение эпоксидного числа обратным методом.

Метод основан на титровании раствором щелочи избытка соляной кислоты в ацетоновом растворе после реакции с эпоксидным соединением:



Конечную точку при кислотно-основном титровании определяют с помощью метилового красного.

Выполнение работы

В коническую колбу вместимостью 100 мл вносят 0,1 – 0,5 г анализируемого продукта (0,1 – 0,3 г продукта, содержащего аминный азот) и растворяют в 5 мл ацетона. Пипеткой прибавляют 10 мл ацетонового раствора соляной кислоты (15 мл для эпоксидных соединений, содержащих аминный азот). Смесь выдерживают при комнатной температуре в течение 30 мин. В колбу вносят 2-3 капли метилового красного и титруют содержимое 0,1 н. раствором гидроксида натрия до исчезновения красной окраски.

Параллельно проводят контрольный опыт в тех же условиях и с теми же реактивами, но без анализируемого продукта.

Обработка результатов

Массовую долю эпоксидных групп (x) в процентах при обратном методе определения вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(V_0 - V)0,0043 \cdot 100}{m}$$

где V_0 – объем 0,1 н. раствора гидроксида натрия, израсходованный на титрование в контрольном опыте, мл; V – объем 0,1 н. раствора гидроксида натрия, израсходованный на титрование навески анализируемой смолы, мл.

За результат анализа принимают среднее арифметическое трех параллельных определений.

Эпоксидный эквивалент (масса вещества, которая содержит 1 моль эпoxисгрупп) (X_1) в г/моль вычисляют по формуле:

$$X_1 = \frac{1000m}{(V_0 - V)N} \text{ или } X_1 = \frac{43 \cdot 100}{X}$$

где $(V_0 - V)$ – объем раствора $NaOH$, мл;

N – нормальность раствора титранта, моль/л;

m – масса навески смолы, г;

X – массовая доля эпоксидных групп.

6.3. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что собой представляют эпоксидные смолы?
2. Назовите основные свойства эпоксидных смол?
3. Сформулируйте понятие эпоксидного числа и эпоксидного эквивалента.
4. Раскройте сущность экспериментального определения эпоксидного числа смолы.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 7 ОТВЕРЖДЕНИЕ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ.

Цель работы: формирование практических навыков экспериментальных исследований в области химии и технологии полимеров и композитных материалов на полимерной основе с использованием современных приборов и методов.

Задачи: изучить закономерности отверждения эпоксидных смол различными системами отверждения, освоить метод расчета необходимого количества отвердителя по значению эпоксидного числа и эпоксидного эквивалента смолы, определить время гелеобразования и тепловой эффект процесса отверждения.

7.1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Неотвержденные эпоксидные смолы – термопластичные продукты, бесцветные или окрашенные в желтый (до светло-коричневого) цвет, и консистенцию от вязкой жидкости до твердого хрупкого вещества. Они растворяются в кетонах (ацетон, метилэтилкетон, метилциклогексанон), сложных эфирах (этилацетат), простых эфирах (диоксан, этилцеллозольв). Низкомолекулярные смолы растворяются в спиртах и ароматических углеводородах (бензол, толуол, ксилолы).

В отвержденном состоянии эпоксидные смолы обладают комплексом ценных технических свойств: механической прочностью, химической стойкостью, высокой адгезией к самым различным материалам, при определенной модификации эластичностью, хорошими диэлектрическими показателями, низкой усадкой (при 100°C составляет 0,5%, а при 200°C – 2,3%). Отвержденные эпоксидные смолы имеют небольшое число сшивок, находящихся на значительном расстоянии друг от друга, поэтому сегменты цепей между сшивками обладают некоторой подвижностью. Вследствие этого эпоксидные смолы менее хрупки, чем, например, отвержденные фенолформальдегидные смолы, и отличаются от других смол более высокой прочностью при изгибе.

Эпоксидиановые смолы используются в промышленности в чистом виде, или в качестве компонентов композиционных материалов – заливочных и пропиточных компаундов, клеев, герметиков, связующих для армированных пластиков (в том числе стеклопластика, углепластика, слоистых пластиков), защитных покрытий.

Важнейшим свойством эпоксидных смол является их способность к быстрому необратимому переходу из жидкого состояния в твердое при взаимодействии с самыми разнообразными соединениями. Это обусловлено наличием в молекулах эпоксидных олигомеров эпоксидных и гидроксильных групп.

В зависимости от типа отвердителя отверждение может протекать при комнатной температуре (холодное отверждение) или при нагревании (горячее отверждение).

Наиболее распространенными отвердителями являются:

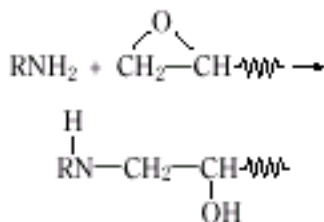
1. Первичные и вторичные амины, полиамины и их смеси.
2. Ангидриды карбоновых кислот.

ОТВЕРЖДЕНИЕ ПЕРВИЧНЫМИ И ВТОРИЧНЫМИ АМИНАМИ

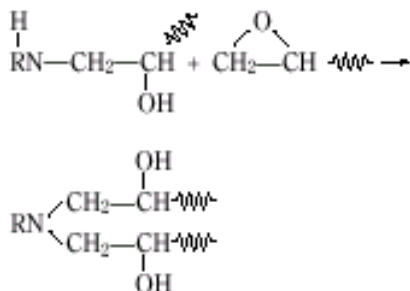
Важнейшие представители аминов, используемых в качестве отвердителей эпоксидных смол приведены в Приложении 5.

Свойства некоторых отвердителей приведены в Приложении 6.

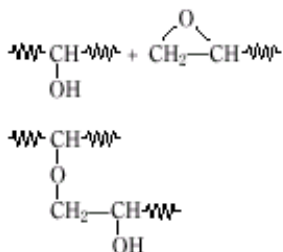
Взаимодействие аминов с эпокси-группой происходит с участием активного водорода аминогруппы. Каждая группа первичного амина потенциально способна вступать в реакцию с двумя эпоксидными группами, а каждая группа вторичного амина – с одной эпоксидной группой. Взаимодействие первичного амина с эпоксидным соединением можно представить следующим образом:



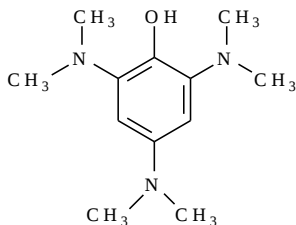
Образующийся, таким образом, вторичный амин, продолжает реакцию:



Образующиеся вторичные гидроксо-группы теоретически способны реагировать с эпокси-группой по схеме:



Катализатором последней реакции являются третичные амины. Однако, третичные амины, образующиеся в ходе реакции эпоксидного соединения и вторичного амина, являются малоподвижными и стерически блокированными, чтобы играть роль катализатора. Введение низкомолекулярных веществ содержащих спиртовые или фенольные гидроксо-группы, а также третичные аминогруппы приводит к ускорению реакции отверждения эпоксидных смол алифатическими аминами. Наиболее известным ускорителем является 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенол известный под маркой УП-606/2:



Ускорение достигается при введении 1-2% УП-606/2 от массы эпоксидной смолы ЭД-20.

Алифатические аминные отвердители реагируют с эпоксидными смолами с выделением большого количества тепла, что может привести к повышению температуры до 200-250 °С и вскипанию смеси. Для

устранения данного недостатка, необходимо смешивать небольшие количества отвердителя и смолы. Добавление наполнителей снижает максимальную температуру. Не рекомендуется применять данные отвердители в качестве компонентов заливочных композиций и наливных полов.

Недостатком этих отвердителей является их гигроскопичность и активное поглощение углекислого газа из воздуха, что приводит к снижению потребительских свойств. При использовании находившихся в открытой таре ПЭПА и др. в качестве отвердителя, на поверхности отверждённого материала появляются белесые пятна и липкость вследствие карбонизации. Интенсивная карбонизация аминного отвердителя ухудшает прочностные и диэлектрические показатели полимера. Пары воды приводят к резкому (в 2-3 раза) уменьшению отверждающей способности.

Каждый отвердитель имеет свой режим отверждения. В случае ПЭПА после смешивания компонентов начинается загустевание композиции. Время жизни смолы при 20 – 25 °С составляет 50 – 60 мин. Через 2 – 4 часа она становится твердой, отверждение заканчивается через 24 часа, но оптимальные свойства достигаются через 5 – 7 суток.

При нагревании время отверждения значительно сокращается. Время твердения ЭС в зависимости от температуры приведено в таблице 7.1.

Таблица 7.1.

Режимы отверждения эпоксидных смол полиэтиленполиамином.

Температура отверждения, °С	Минимальное время отверждения, час.	Оптимальное время отверждения, час.
20	24	70 – 160
40	8 – 10	20 – 25
60	2 – 3	4 – 5
80	1 – 1,5	3 – 4
100	0,5	1 – 2

Механические свойства отвержденных продуктов при использовании некоторых отвердителей приведены в Приложении 7.

АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИАМИНЫ

Большинство ароматических полиаминов представляют собой твердые вещества, поэтому их введение в состав смолы, как правило, производится путем плавления при повышенных температурах. Срок жизни таких композиций намного выше, чем в случае алифатических полиаминов, причем для обеспечения оптимальных характеристик готового материала отверждение требуется проводить при повышенной температуре.

Отвержденные системы демонстрируют отличные эксплуатационные характеристики до температуры около 150 °С, а кроме того характеризуются очень малой усадкой, меньшей, чем при использовании алифатических аминов. Они применяются в клеевых композициях, при изготовлении укладываемых влажным способом ламинатов, в технологической оснастке, герметизации небольших деталей, а также при нанесении покрытий.

РАСЧЕТ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ОТНОШЕНИЙ

Требуется точная дозировка отвердителя при составлении композиции. Для каждой смолы необходимое количество рассчитывается отдельно. Присутствие активного разбавителя также необходимо учитывать в расчетах. Чем короче цепь отвердителя, тем меньше время жизни композиции и тем более хрупким получается полимер.

Для получения оптимальных свойств отвержденного материала при использовании полифункциональных отвердителей, взаимодействующих с эпоксидными группами (в частности, аминов), желательно, чтобы участвующие в реакции смола и отвердитель были взяты примерно в стехиометрических количествах. Для определения необходимого соотношения могут быть выполнены следующие расчеты, например, при использовании отвердителя ДЭТА:

1. Для расчета эквивалентного веса входящего в состав амина водорода воспользуйтесь следующим уравнением:

$$m_{\text{э}}(H) = \frac{M(\text{Амина})}{N_H}$$

Так для ДЭТА:

$$m_{\text{э}}(H) = \frac{M(\text{ДЭТА})}{N_H} = \frac{103,2}{5} = 20,6 \text{ г / моль}$$

Значения аминных эквивалентов важнейших отвердителей приведены в Приложении 6.

2. Стехиометрическое соотношение эпоксидной смолы и амина выражают в количестве весовых частей отвердителя (X) на 100 весовых частей смолы:

$$X = \frac{m_{\text{э}}(H)100}{EEW},$$

где, EEW – эпоксидный эквивалент, г/моль.

Значения EEW важнейших эпоксидных смол приведены в Приложении 4.

Так, для отверждения эпоксидной смолы Epikote 828 отвердителем ДЭТА:

$$X = \frac{m_{\text{э}}(H)100}{EEW_{\text{смолы}}} = \frac{20,6 \cdot 100}{189} = 10,9$$

3. Достаточно часто эпоксидные смолы смешиваются с различными химическими веществами, наполнителями, а также с химически активными или инертными модификаторами. В этом случае следует скорректировать концентрацию отвердителя таким образом, чтобы произошло отверждение лишь реакционноспособной части смеси; например, смолы и любых присутствующих химически активных разбавителей. Это может быть легко сделано путем расчета эпоксидного эквивалента (EEW) всей смеси с последующим определением количества отвердителя, которое необходимо добавить к 100 частям композиции (п. 2).

$$EEW_{\text{смеси}} = \frac{m_{\text{смеси}}}{\frac{m_a}{EEW_a} + \frac{m_b}{EEW_b} + \frac{m_c}{EEW_c}},$$

где, $m_{\text{смеси}}$ – масса смеси, г;

$m_{a,(b,c)}$ – масса компонентов а, b и с, г;

$EEW_{\text{смеси}}$ – эпоксидный эквивалент смеси, г/моль;

$EEW_{a,(b,c)}$ – эпоксидный эквивалент компонентов а, b и с, г/моль

Так, для композиции:

Компонент	Весовых частей	EEW
ЭД-20	100	189
Лапроксид 702	20	430
Cardura E10P	50	240
Наполнитель	170	-

Общее число весовых частей	340	
----------------------------	-----	--

Эпоксидный эквивалент смеси:

$$EEW_{\text{смеси}} = \frac{340}{\frac{100}{189} + \frac{20}{430} + \frac{50}{240}} = 434 \text{ г / моль}$$

Расчетное количество отвердителя ДЭТА:

$$X = \frac{m_{\text{г}}(H)100}{EEW_{\text{смеси}}} = \frac{20,6 \cdot 100}{434} = 4,75 \cdot$$

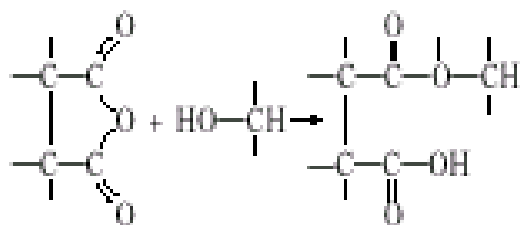
Таким образом, на 100 весовых частей композиции необходимо 4,75 весовых частей отвердителя ДЭТА.

ОТВЕРЖДЕНИЕ АНГИДРИДАМИ

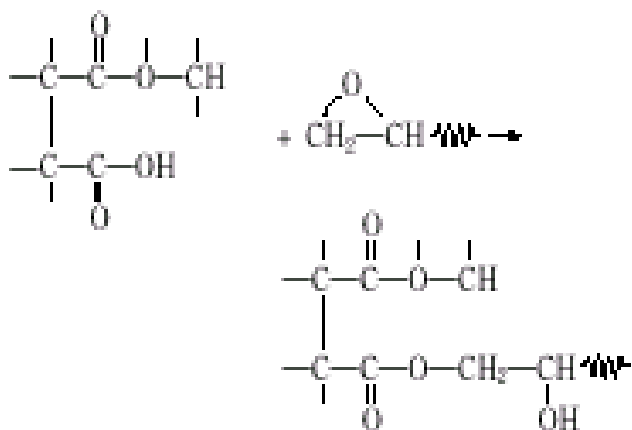
Для отверждения эпоксидных смол широко применяются жидкие и твердые ангидриды. Скорость взаимодействия некоторых ангидридов с эпокси-соединениями является низкой. Для ускорения застывания и отверждения смолы в качестве ускорителя (катализатора) часто применяются третичные амины (от 0,5 до 3%). Подбор оптимального количества отвердителя, как правило, имеет существенное значение и определяется типами используемого ангидрида и смолы, а также режимами отверждения. Применение слишком большого или слишком малого количества отвердителя (относительно необходимого значения) может ухудшить эксплуатационные характеристики полимера при высокой температуре. Величина «наилучшей» концентрации отвердителя должна определяться экспериментально. Для снижения температуры плавления смолы могут применяться эвтектические смеси.

Взаимодействие ангидридов с эпоксидными группами представляет собой сложный процесс, характеризующийся возможностью протекания нескольких конкурирующих реакций. К трем наиболее важным реакциям относятся:

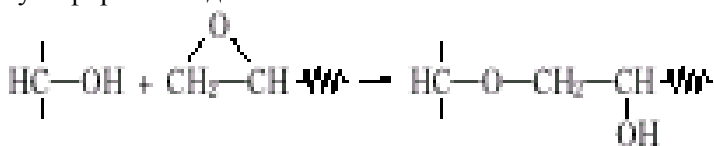
1. Разрыв ангидридного кольца с участием гидроксильной группы спирта – с образованием моноэфира:



2. После протекания реакции (1) образующиеся карбоксильные группы взаимодействуют с эпоксидом, образуя сложное эфирное соединение:



3. Эпоксидные группы взаимодействуют с активированными кислотой образующимися или существующими гидроксильными группами, образуя эфирное соединение:



Жизнеспособность обычно является достаточно продолжительным; количество тепла, выделяемое при отверждении – небольшое. Для достижения необходимых предельных свойств отверждение должно проводиться при повышенной температуре с последующей длительной выдержкой после отверждения. Электрические и физические характеристики отвержденного материала остаются высокими в широком диапазоне температуры. Химическая стойкость по отношению к некоторым реагентам является несколько более низкой, чем для си-

стем, отвержденных аминowymi отвердителями, но превышает их стойкость к воздействию водных растворов кислот.

ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ РАЗБАВИТЕЛИ

Химические активные разбавители используются, главным образом, для снижения вязкости композиции. Добавление такого разбавителя также позволяет вводить в композицию большее количество наполнителя, обеспечивая при этом лучшие условия смачивания и пропитки, а также пластифицирует композицию, повышая ударную вязкость.

Предпочтительно, чтобы скорость реакции разбавителя с отвердителем была примерно такой же, как и скорость взаимодействия смолы с отвердителем. Разбавитель должен уже при низких концентрациях способствовать значительному снижению вязкости композиции. Он не должен взаимодействовать со смолой при нормальных условиях хранения.

В качестве химически активных растворителей обычно используются:

Бутилглицидиловый эфир (БГЭ, BGE), $M=130$:



Алифатический глицидиловый эфир $C_{12} - C_{14}$, $M=242-270$:



$\text{R} = C_{12} \text{ to } C_{14}$

Крезилглицидиловый эфир (КГЭ), $M=165$:

2-этилгексилглицидиловый эфир, $M=186$:



Применение бутилглицидилового эфира обеспечивает максимальное уменьшение вязкости. Тем не менее, длительное соприкосновение с этими продуктами может представлять серьезную опасность для здоровья. Химически активные разбавители с более высоким молекулярным весом – такие как алифатические эфиры с длиной цепи C_{12} – C_{14} , являются менее опасными при работе с ними, но не обеспечивают столь же высокой эффективности как бутилглицидиловый эфир.

7.2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Оборудование: весы, пластиковые стаканы 100 мл, пластиковые ложки, стеклянные палочки, секундомер, бумажные салфетки

Реактивы: эпоксидная смола Epikote 828, аминный отвердитель ХТ-489, алифатические эпоксидные смолы марок Лапроксид 702, Лапроксид-703, низковязкий активный разбавитель Cardura E10P, ацетон.

Выполнение работы

Опыт 1. Отверждение эпоксидной смолы Epikote 828 алифатическим аминным отвердителем.

Рассчитать необходимое количество отвердителя ХТ-489 для отверждения 10 г эпоксидной смолы Epikot 828. При расчете учесть потери отвердителя на стенках стакана в количестве 10%.

В пластиковом стакане взвесить 10 г эпоксидной смолы. В другом стакане взвесить рассчитанное количество отвердителя ХТ-489.

Быстро влить отвердитель в смолу и отметить время начала реакции отверждения. Перемешивать смесь стеклянной палочкой в течение 1-2 мин. Наблюдать за поведением смеси, отмечая время начала выделения тепла (**Внимание!** При отверждении связующих необходимо соблюдать осторожность, т. к. при прохождении реакции отверждения возможен разогрев композиции до 200°C !). Отметить время образования геля (время жизни отверждаемой смеси).

За время гелеобразования принять промежуток времени от момента введения отвердителя до момента, когда вытягиваемое из емкости связующее обрывается не выше 20 мм над поверхностью связующего.

Опыт 2. Отверждение смеси эпоксидных олигомеров алифатическим аминным отвердителем.

Рассчитать эпоксидный эквивалент смесей эпоксидных олигомеров (таблица 6 Приложения) и необходимое количество отвердителя ХТ-489.

Компонент	Вариант					
	1	2	3	4	5	6
ЭД-20	100	100	100	100	100	100
Лапроксид 702	10	20	10	10	10	10
Лапроксид 703	-	-	-	-	1	5
Cardura E10P	-	-	2	5	-	-

Приготовить указанные смеси из расчета массы отверждаемой композиции 10 г.

К приготовленной смеси добавить отвердитель и провести наблюдения отверждения смеси аналогично наблюдениям в опыте 1.

Сделать вывод о влиянии различных компонентов на время жизни композиции с отвердителем и характер продукта отверждения.

7.3. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие компоненты входят в состав полимерных связующих?
2. Перечислите и охарактеризуйте отвердители для эпоксидных связующих.
3. Перечислите и охарактеризуйте инициаторы и ускорители отверждения для полиэфирных смол.
4. Как производится расчет массы компонентов для приготовления связующих на основе терморепактивных полимеров?
5. Как определяют плотность связующих (экспериментально и теоретически). Какие параметры влияют на значение плотности?
6. Какие параметры влияют на величину поверхностного натяжения связующих?
7. Назовите и охарактеризуйте основные методы определения поверхностного натяжения терморепактивных полимеров.
8. Назовите основные технологические характеристики связующего.
9. Назовите и охарактеризуйте основные методы определения вязкости полимерных материалов.
10. Как влияет температура на показатель вязкости полимеров? Каким уравнением данная зависимость выражается?
11. Как влияет температура на время гелеобразования полимеров? Каким уравнением данная зависимость выражается?
12. Что называют временем жизни полимерного связующего?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 8

ПОЛУЧЕНИЕ СЛОИСТОГО ПЛАСТИКА НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО.

Цель работы: формирование практических навыков экспериментальных исследований в области химии и технологии полимеров и композитных материалов на полимерной основе с использованием современных приборов и методов.

Задачи: изучить влияние наполнителей на свойства композитных материалов, факторы, обуславливающие совместимость наполнителя и связующего, получить образец слоистого пластика на основе термореактивного полимера.

8.1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Пластмассы – это материалы на основе полимеров, содержащие различные присадки (наполнители, армирующие элементы, пигменты, антипирены, пластификаторы, стабилизаторы), улучшающие физико-химические и эксплуатационные свойства материала.

Наполнители могут иметь различную природу. Наиболее важными являются дисперсные, волокнистые и листовые наполнители.

ДИСПЕРСНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ

Группа дисперсных наполнителей является наиболее разнообразной по свойствам. Более или менее эффективно используются практически любые поддающиеся измельчению продукты как неорганического, так и органического происхождения. Известны авторские свидетельства на композиции с кожурой ореха, шелухой зернобобовых, плодовыми косточками, трепелом, порошковым фторопластом и многие другие.

Из органических дисперсных наполнителей наибольшее распространение получила древесная мука, представляющая собой тонкоизмельченную и высушенную древесину волокнистой структуры. Размеры ее частиц составляют менее 100 мкм, насыпная плотность — 150 кг/м³. Древесная мука используется для производства пресс-порошков и алкидных линолеумов. Ее достоинства — низкая стоимость, хорошая пропитываемость растворами, а недостатки — невысокая химическая и тепловая стойкость, гидрофильность.

Порошкообразные синтетические полимеры, например, тонкодисперсный фторопласт Ф-4 относится также к дисперсным наполнителям. Он используется в качестве антифрикционного наполнителя для термореактивных матриц.

Из неорганических тонко- и среднедисперсных наполнителей наибольшее распространение получили сажа, мел, каолин и природный диоксид кремния.

Сажа используется в качестве эффективного структурирующего наполнителя ПЭНП, ПВХ, ПЭВП, ПП, ФФП, ЭС. Введение сажи способствует долговечности изделий, повышает их сопротивление светостарению.

Мел в виде тонко- и среднедисперсных фракций широко применяется для наполнения полиолефинов и поливинилхлоридов. В количестве до 80% его вводят, например, в ПП, ПЭ, которые используются для производства пластмассовой мебели и пленок. Недостаток мела — гидрофильность и наличие кристаллизационной воды.

Каолин с размером частиц до 1 мкм используют в качестве структурирующей добавки для светопрозрачных полимеров, а тонкодисперсную фракцию — для наполнения ПЭНП, ПЭВП, ПВХ.

Асбест продолжают применять для наполнения термо- и реактопластов. Он повышает прочность пластмасс, увеличивает их сопротивляемость старению и горению. В качестве антипиренов используют также сульфаты бария и кальция.

ВОЛОКНИСТЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ

Волокнистые наполнители по разнообразию ассортимента существенно уступают дисперсным. Наиболее распространенными среди них являются стекловолокна, углеволокна, хлопчатобумажные и синтетические волокна, а также отходы их производства. Можно использовать также моноволокна в виде монокристаллов, усов оксидов металлов и металлоидов.

Волокна бывают рублеными (коротко- и длинноволокнистые) и непрерывными в виде войлока или ровницы. Поэтому волокнистые наполнители могут проявлять свойства как близкие к дисперсным материалам, так и усиливающие (армирующие). Использование рубленого волокна, особенно коротковолокнистого, позволяет перерабатывать полимерные материалы в изделия методами экструзии или литья

под давлением. Оптимальная концентрация свойств рубленых волокнистых наполнителей приходится на 40–50%.

В зависимости от физико-химических свойств конкретного волокна, прочностные свойства композита могут превышать аналогичные показатели полимерной матрицы в десятки и даже сотни раз. Так, использование «усов» позволяет довести модуль упругости композита на эпоксидном связующем до 100–300 ГПа, при том, что модуль самого эпоксиполимера составляет 3–6 ГПа.

Традиционным волокнистым наполнителем являются стекловолокна (СВ). Их стоимость невысока и они доступны для приобретения. Производится достаточно широкая номенклатура стекловолокон, отличающихся по химическому составу, диаметру и прочности. К недостаткам стекловолокон относят их хрупкость и наличие аппретирующих покрытий, снижающих адгезию к полимеру.

Стекловолокно используют для усиления термопластов (ПА, ПП, ПФ, ПК, ПЭВП, ПВХ) и особенно термореактивных пластиков на основе эпоксидных смол, ненасыщенных полиэфиров и фенолформальдегидных олигомеров.

В термопласты вводят до 40%, а в термореактивные связующие — до 80% стекловолокна.

Углеродное волокно (УВ) получают высокотемпературной обработкой синтетических волокон из полиакрилонитрила, пека или других полимеров в среде инертного газа. Поэтому УВ эластичнее СВ, имеет более развитую поверхность и в процессе графитизации (карбонизации) приобретает, кроме прочности, еще и повышенные тепло- и электропроводности, износостойкость и антифрикционность. Естественно, что такой набор ценных характеристик существенно расширяет спектр технологических и эксплуатационных свойств углепластиков, которые в настоящее время являются наиболее перспективными материалами для аэрокосмической отрасли, скоростного транспортного машиностроения и судостроения, для трубопроводов и емкостей для хранения газо- и нефтехимических продуктов.

ТКАНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ

Тканые наполнители производятся главным образом на основе хлопчатобумажных, стеклянных и углеродных тканей. Их используют для получения высокопрочных армированных анизотропных материалов. В качестве тканых наполнителей применяют рулонные ткани,

тканые ленты и шнуры, а также однонаправленные ленты, в которых несущие высокопрочные волокна «основы» соединены в непрерывную ленту редкими нитями «утка». На сегодняшний день армированные такими наполнителями пластики обладают наиболее полным комплексом высоких физико-механических, термодформационных, теплофизических и эксплуатационных свойств. В качестве связующего компонента, как правило, используются эпоксидные олигомеры, полиамиды, ненасыщенные полиэферы. Содержание наполнителя в композите может варьироваться в диапазоне 40–85%.

НЕТКАНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ

К нетканым наполнителям относятся бумага, картон, войлочные маты, сетки. Все они пропитываются растворами полимерных связующих с последующей сушкой от растворителя и переработкой в изделия методом холодного прессования. Использование декоративной бумаги в качестве наружного слоя позволяет получать декоративные пластики, широко применяемые в производстве мебели. Сетки и маты применяют также для производства материалов со специальными свойствами (пониженная плотность, контролируемая пористость, гибридность конструкции).

Основным фактором, определяющим физико-механические свойства армированных полимерных материалов является прочность связи полимер-волокно.

На прочность этой связи влияют:

1. Смачивающая способность полимера. Зависит от полярности наполнителя и полимера. При близкой полярности смачиваемость лучше. Кроме того на смачивание влияют состояние поверхности волокна, наличие примесей, вязкость пропитывающего состава, свойства растворителя.

2. Величина адгезии связующего к волокну. Если адгезионная прочность выше, чем прочность связующего, то предел прочности материала определяет прочность волокна. Если ниже, то прочность полимера.

3. Относительная деформация полимера и связующего. Желательно, чтобы волокно и полимер были близки по деформационным свойствам. В противном случае, под действием нагрузки, может произойти нарушение адгезионного взаимодействия.

4. Усадка полимера при отверждении. Значительная усадка является причиной возникновения сжатия на границе с волокном. Если усадка значительна, а жесткость полимера велика, то это может явиться причиной образования микротрещин и расслоений.

5. Величина линейного теплового расширения.

ТИПЫ СТРУКТУР АРМИРОВАНИЯ

Под структурой армирования понимается расположение усиливающего наполнителя в матрице связующего полимера. Типы структур армирования приведены на рисунке 1.

1. Однонаправленное – элементы наполнителя ориентированы по одной из пространственных осей.

2. Армирование в двух направлениях (плоскостное) – достигается укладкой тканых или листовых наполнителей, а также однонаправленных с послойным изменением направления укладки.

3. Армирование в трех направлениях – достигается созданием каркасной или сотовой структуры, или использованием волокнистых наполнителей войлочной структуры.

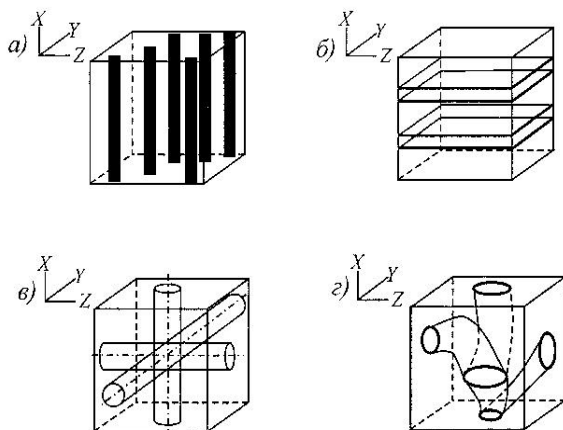


Рисунок 8.1. Типы структур армирования.

(*a* – однонаправленное; *b* – армирование в двух направлениях; *v* и *z* – армирование в трех направлениях).

ПРИНЦИПЫ ПОЛУЧЕНИЯ АРМИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Главной особенностью получения АПМ является то, что их получения технологически совпадает с производством изделия из него (за исключением получения слоистых материалов).

Из наполнителя, пропитанного неотвержденным связующим, тем или иным способом (намотка, выкладывание в форму и др.) получают заготовку изделия, которая затем, в результате химической реакции отверждения или при охлаждении (в случае термопластов) приобретает свойства высокопрочного армированного пластика.

Решающей операцией в производстве является пропитка. Различают два метода пропитки: «мокрый» и «сухой».

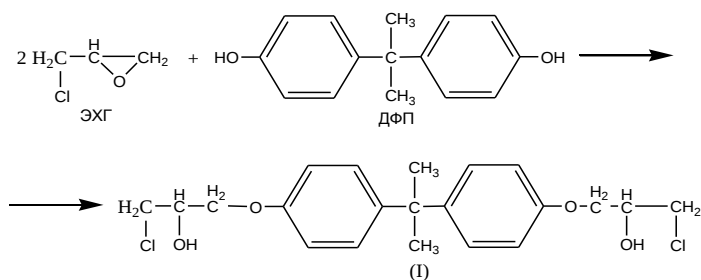
По «мокрому» методу волокно пропитывают жидким олигомером или полимером непосредственно перед формованием изделия. Этот метод экономичен и обеспечивает высокую монолитность и газонепроницаемость получаемого изделия. Однако не все олигомеры и полимеры можно перевести в текучее состояние с достаточной вязкостью. Кроме того, невозможно точно контролировать количество нанесенного связующего и сопровождается значительными потерями смолы.

По «сухому» методу наполнитель пропитывают раствором связующего (лаком) после чего высушивают для удаления растворителя. Затем из сухого полуфабриката (препрега) формуют изделие, которое затем подвергают термообработке при температуре превышающей температуру плавления термопласта (или при температуре отверждения реактопласта).

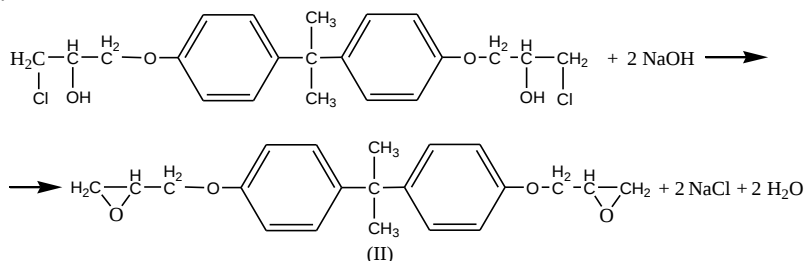
«Сухой» метод универсален по используемым связующим, позволяет точно дозировать связующее за счет изменения состава и вязкости рабочего раствора, позволяет автоматизировать процесс получения препрега. К недостаткам следует отнести трудность удаления растворителя и невысокую плотность намотки.

ЭПОКСИДНЫЕ СМОЛЫ

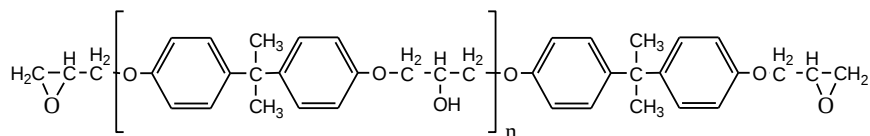
Эпоксидную смолу синтезируют взаимодействием эпихлоргидрина (ЭХГ) с дифенилолпропаном (диан,ДФП). При нагревании ДФП с ЭХГ происходит взаимодействие эпоксигрупп ЭХГ с гидроксильными группами ДФП:



Присутствие неорганических оснований (например, NaOH) ускоряет эту реакцию. Образующийся дихлоргидринглицириновый эфир ДФП (I) содержит две вторичные гидроксильные группы. В щелочной среде происходит быстрое отщепление хлороводорода, образуется диглицидиловый эфир ДФП (II) с новыми концевыми эпоксигруппами:



При дальнейшем взаимодействии ЭХГ и ДФП с диглицидиловым эфиром ДФП образуется линейная олигомерная эпоксидиановая смола общей формулы:

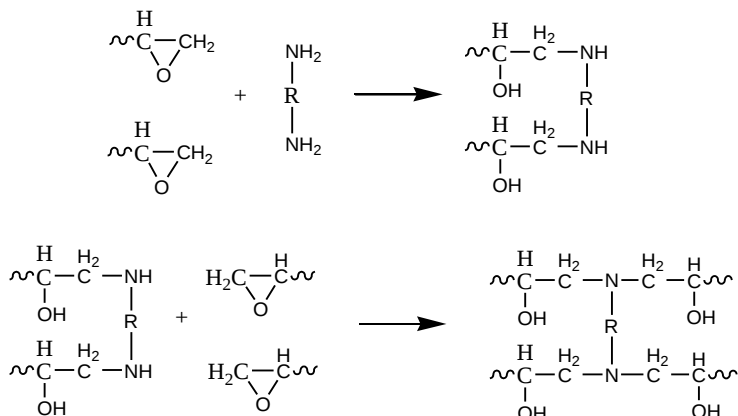


Где $n = 2 - 7$.

Эпоксидные смолы имеют концевые эпоксигруппы и вдоль цепи вторичные гидроксильные группы. С увеличением степени поликонденсации n ЭС превращаются из вязких продуктов в полутвердые и хрупкие материалы.

Эпоксисоединения отличаются большой реакционной способностью. Они реагируют со многими веществами, содержащими подвижные атомы водорода (фенолами, спиртами, аминами, кислотами и

т.п.). В качестве отвердителя наиболее часто используют полиамины (этилендиамин, гексаметилендиамин, полиэтилеполиамин и др.):



Эти реакции приводят к превращению ЭС, содержащих две и более эпоксигруппы, в неплавкие и нерастворимые продукты.

Промышленностью выпускаются ряд марок эпоксидиановых смол. Свойства некоторых из них в неотвержденном состоянии приведены в таблицах 4 и 5 Приложения.

Неотвержденные ЭС – термопластичные продукты, имеющие цвет от желтого до светло-коричневого и консистенцию от вязкой жидкости до твердого хрупкого вещества. Они растворяются в кетонах (ацетон, метилэтилкетон, метилциклогексанон), сложных эфирах (этилацетат), простых эфирах (диоксан, этилцеллозольв). Низкомолекулярные смолы растворяются в спиртах и ароматических углеводородах (бензол, толуол, ксилолы).

Эпоксидиановые смолы совмещаются с ПВА и ПВХ, с мочевино-, меламино- и фенолформальдегидными, полиэфирными и полисульфидными смолами, но не совмещаются с эфирами целлюлозы (как простыми так и сложными).

Главной особенностью ЭС является их способность отверждаться как при нагревании, так и на холоду. ЭС отверждаются без нагревания при введении на 100 весовых частей смолы 7 – 25 весовых частей первичных алифатических полиаминов линейного или разветвленного строения (диэтилентриамин, полиэтилениполиамин, триэтилентетрамин, гексаметилендиамин, аминоэтилэтаноламин и др.). После смешения компонентов начинается загустевание композиции. Время

жизни смолы при $20 - 25^{\circ} \text{C}$ составляет 25 – 60 мин. Через 2 – 4 часа она становится твердой, отверждение заканчивается через 24 часа, но оптимальные свойства достигаются через 5 – 7 суток.

При нагревании время отверждения значительно сокращается. Время твердение ЭС в зависимости от температуры приведено в таблице 8.1.

Таблица 8.1.

Режимы отверждения эпоксидных смол полиэтиленполиамином.

Температура отверждения, $^{\circ} \text{C}$	Минимальное время отверждения, час.	Оптимальное время отверждения, час.
20	24	70 – 160
40	8 – 10	20 – 25
60	2 – 3	4 – 5
80	1 – 1,5	3 – 4
100	0,5	1 – 2

Использование в качестве отвердителя дициандиамида позволяет увеличить жизнеспособность смолы без нагревания до 24 ч, а быстрое отверждение происходит при температуре $145 - 165^{\circ} \text{C}$.

В отвержденном состоянии ЭС обладают комплексом ценных технических свойств: механической прочностью, химической стойкостью, высокой адгезией к самым различным материалам, при определенной модификации эластичностью, хорошими диэлектрическими показателями. Отвержденные ЭС имеют небольшое число сшивок, находящихся на значительном расстоянии друг от друга, поэтому сегменты цепей между сшивками обладают некоторой подвижностью. Вследствие этого ЭС менее хрупки, чем, например, отвержденные фенолформальдегидные смолы, и отличаются от других смол более высокой прочностью при изгибе.

Отверждение ЭС сопровождается небольшой усадкой, которая при 100°C составляет 0,5%, а при 200°C – 2,3%.

Эпоксидиановые смолы используются в промышленности в чистом виде, или в качестве компонентов композиционных материалов – заливочных и пропиточных компаундов, клеев, герметиков, связующих для армированных пластиков (в том числе стеклопластика, углепластика, слоистых пластиков), защитных покрытий.

8.2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Приборы: Весы, химический стакан, стеклянная палочка, кисть, пресс, сушильный шкаф, фильтровальная бумага, алюминиевая фольга.

Реактивы: Эпоксидиановая смола ЭД-20, полиэтиленполиамин, ацетон.

Выполнение работы

В химический стакан поместить 5 г смолы ЭД-20 и разбавить 2 мл ацетона. Смесь перемешать стеклянной палочкой до однородного состояния. Добавить в смесь 1 г полиэтиленполиамин и снова перемешать.

Приготовить 15-20 листочков фильтровальной бумаги размером 5x5 см. На одну пластину прессы положить листок фильтровальной бумаги большего размера, а на него первый листок. Кисточкой нанести на него раствор связующего по всей площади, выдержать 30 с для удаления растворителя. После накрыть следующим листком и снова нанести полимерный раствор. Так проделать со всеми листками.

Последний листок смазать небольшим количеством состава и накрыть листком фольги большей площади. Приготовленный полуфабрикат накрыть верхней пластиной прессы и сжать при помощи болтов.

Пресс поместить в сушильный шкаф на 40 минут при температуре 110°C .

После окончания отверждения вынуть пресс и охладить в закрытом состоянии. После чего извлечь полученный композит.

Опишите полученный продукт. Какие свойства приобрел материал? Напишите схему процесс отверждения эпоксидиановой смолы в присутствии полиэтиленполиамин.

8.3. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие компоненты входят в состав полимерных связующих?
2. Назовите основные технологические характеристики связующего.
3. Охарактеризуйте важнейшие типы наполнителей для полимерных композитных материалов.
4. Объясните, с какой целью в состав композиций вводятся наполнители.

5. Охарактеризуйте типы структур армирования.
6. Сформулируйте принципы получения армированных материалов
7. Проанализируйте области применения эпоксидных систем. Назовите факторы, ограничивающие их применение.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 9

ПОЛУЧЕНИЕ ВСПЕНЕННОГО ПОЛИУРЕТАНА.

Цель работы: формирование практических навыков экспериментальных исследований в области химии и технологии полимеров и композитных материалов на полимерной основе с использованием современных приборов и методов.

Задачи: изучить основные подходы к получению полиуретанов, рассмотреть основные виды полиуретанов (литьевые, вспененные), рассмотреть механизм вспенивания, принципы получения вспененных полиуретанов, получить образец вспененного полиуретана.

9.1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Полиуретаны – важнейший класс полимеров, широко используемых для производства самых разнообразных предметов. Особое значение полиуретаны имеют для производства вспененных материалов. Разнообразие исходного сырья, а также химических реакций, сопровождающих синтез полиуретанов, возможности формирования широкого набора химических и физических связей позволяют создавать на их основе материалы с самыми разнообразными свойствами.

Полиуретаны характеризуются высокими значениями прочности и сопротивления раздиру, износостойкостью, устойчивостью к набуханию в различных маслах и растворителях, а также озоно- и радиационностойкостью. Сочетание высокой эластичности с широким диапазоном твердости определяет превосходные эксплуатационные свойства изделий на их основе. Широкое применение в промышленности получили литьевые полиуретановые эластомеры, из которых изготавливают как крупногабаритные изделия, так и изделия средних размеров: массивные шины для внутривозового транспорта, надежность которых в 6–7 раз больше, чем шин из углеводородных каучуков; детали устройств для транспортирования абразивного шлама, флотационных установок, трубопроводов, применяемых в горнодобывающей промышленности. Тонкими листами полиуретановых эластомеров покрывают лопасти вертолетов, что надежно защищает детали от абразивного износа и повышает срок их эксплуатации более чем в два раза.

Литьевые полиуретановые эластомеры используют также для получения приводных ремней в стиральных машинах, ковровых изде-

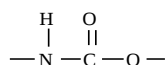
лий. Из них изготавливают конвейерные ленты, рукава, разнообразные уплотнительные детали, которые применяют в угледобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности, детали машин, валики для текстильной и бумажной промышленности, уплотнения гидравлических устройств шахтных крепей и масляно-пневматических амортизаторов железнодорожного транспорта.

Полиуретановые термоэластопласты наиболее широко применяют в автомобилестроении. Из них изготавливают подшипники скольжения рулевого механизма, элементы для передней подвески, вкладыши рулевых тяг, самосмазывающиеся уплотнения, топливостойкие клапаны, маслостойкие детали, рычаги переключения передач. В обувной промышленности из полиуретановых эластомеров изготавливают сравнительно дешевые и износостойкие подошвы, а также используют в качестве искусственной кожи.

Вспененные полиуретаны широко используются как термоизоляционные материалы, герметики, набивка в мебельной промышленности.

Строение полиуретанов.

Полиуретаны могут сильно отличаться друг от друга строением цепи, химической природой и свойствами, но их объединяет наличие в основной цепи макромолекулы уретановых групп:



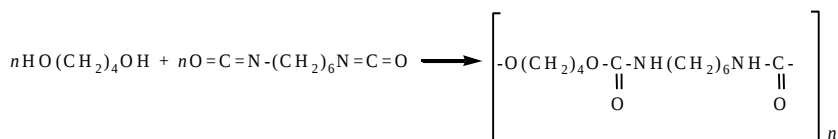
Количество уретановых групп зависит от молекулярной массы конкретного полиуретана и соотношения исходных компонентов при его синтезе. В зависимости от природы последних в макромолекулах полиуретанов могут содержаться и другие функциональные группы: простые эфирные и сложноэфирные (полиэфируретаны), мочевиные (полиуретанмочевины), изоциануратные (полиуретанизоцианураты), амидные (полиамидоуретаны), двойные связи (полидиенуретаны), которые наряду с уретановой группой определяют комплекс свойств полимеров. При увеличении числа функциональных групп в молекулах одного или обоих компонентов до трех или более получают разветвленные или сшитые полимеры.

Структуру и свойства полиуретанов можно менять в широких пределах путем подбора соответствующих исходных веществ. Они относятся к числу тех немногих полимеров, у которых можно направленно

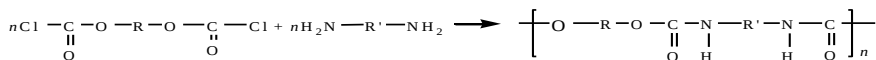
регулировать число поперечных связей, гибкость полимерных молекул и характер межмолекулярных взаимодействий. Это дает возможность получать из полиуретанов самые разнообразные материалы – синтетические волокна, твердые и мягкие эластомеры, жесткие и эластичные пеноматериалы, различные термореактивные покрытия и пластические массы.

Способы получения полиуретанов.

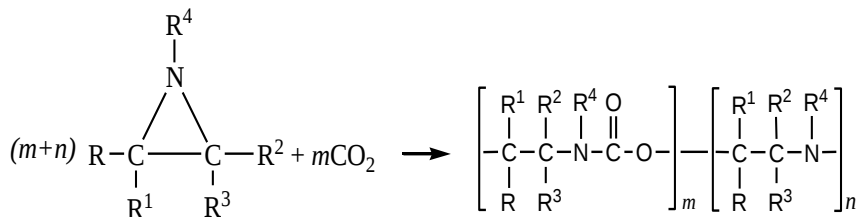
Базовым способом получения полиуретанов является реакция полиприсоединения между диизоцианатами и многоатомными спиртами (полиолами). Так при взаимодействии двухатомного спирта бутандиола-1,4 с гексаметилендиизоцианатом образуется продукт состава:



Кроме того полиуретаны образуются в следующих реакциях. Поликонденсационный метод получения основывается на реакции бисхлорформата с диамином:

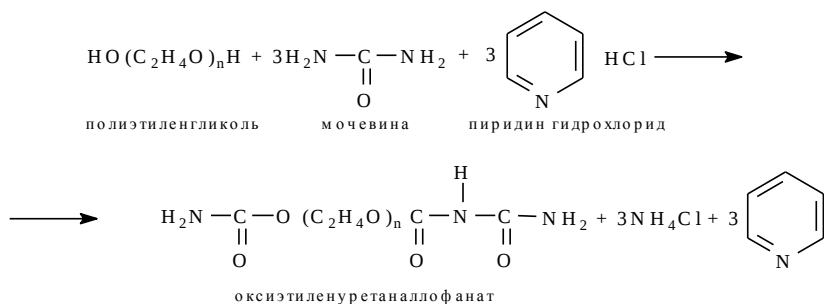


Необходимо отметить, что поиски путей синтеза полиуретанов без применения токсичных изоцианатов представляют большой практический интерес. Среди них наряду с отмеченным выше поликонденсационным методом известен способ, основанный на сополимеризации азиридинов с диоксидом углерода:



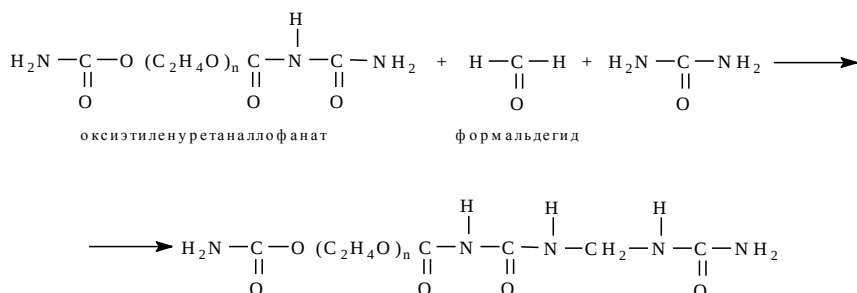
Известен также способ получения полиуретанов на основе полиоксиэтиленгликолей, мочевины (и ее производных) и формальдегида.

Первой стадией является взаимодействие полиоксиэтиленгликоля с мочевиной в присутствии пиридингидрохлорида, приводящее к соответствующему оксиэтиленуретаналлофанатам:



Реакция протекает при 120 – 130 °С быстро и практически необратимо вследствие связывания аммиака выделяющимся HCl.

Вторая стадия – конденсация уретаналлофаната с формальдегидом в присутствии 10-25% мочевины или диоксиметилмочевины:

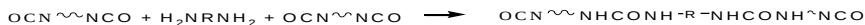


Сшитые полимеры получают при поликонденсации компонентов в присутствии сильной кислоты (HCl или HClO₄) при pH=1 – 3. Отверждение происходит за 30 мин при 70 – 90 °С в тонком слое.

При синтезе полиуретанов в зависимости от мольного соотношения исходных компонентов образуются полимерные цепи, которые могут иметь различные концевые группы. Наличие последних приводит к реакциям удлинения цепи. Так, взаимодействие двух молекул полиуретана, полученных при избытке диизоцианата и имеющих концевые изоцианатные группы, с водой протекает с образованием более длинных цепей макромолекул, содержащих мочевиновые связи.

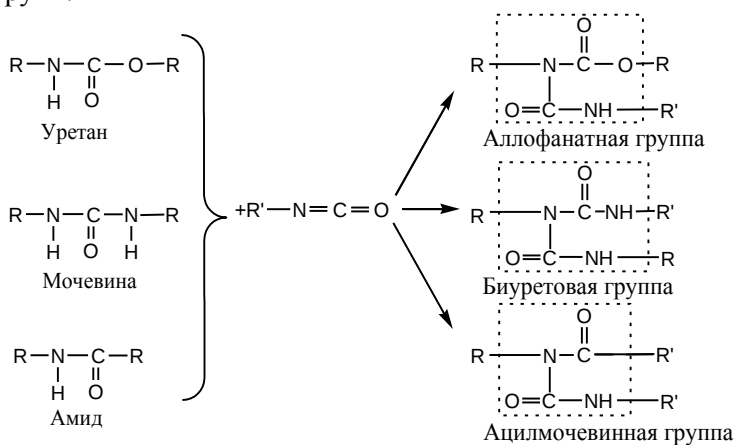


Удлинение цепи с образованием мочевиновых групп происходит также при взаимодействии аналогичных полиуретанов с диаминами



Таковыми способами получают высокомолекулярные полиуретаны, в основной цепи которых чередуются уретановые и мочевиновые группы. Низкомолекулярные соединения (диамины, гликоли), которые приводят к удлинению макромолекул, получили название удлинителей цепи.

При синтезе полиуретанов кроме основной протекают и другие реакции. Так, первичные продукты присоединения изоцианатов к олигоэфирам имеют в мочевиновых, уретановых, амидных и других группах реакционноспособные атомы водорода, которые при повышенных температурах взаимодействуют с изоцианатами с образованием новых групп:

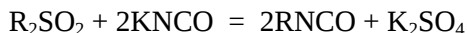


Для синтеза полиуретанов трехмерного строения используют три-, тетра- и полифункциональные соединения, содержащие несколько гидрокси- и аминогрупп (например, глицерин, пентаэритрит, диэтаноламин), или полиизоцианаты. Эти соединения одновременно выполняют роль удлинителей цепи и сшивающих агентов. Кроме того, возможно использование полифункциональных соединений, в структуре которых наряду с реакционноспособными группами присутствуют, например, амидные и мочевиновые группы. Таким образом, полиуретаны являются соединениями, в цепи которых имеются не только уретановые, но и другие функциональные группы. Это придает полиуретанам комплекс новых ценных свойств.

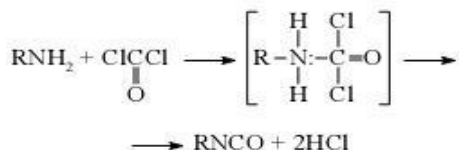
Исходные вещества для получения полиуретанов.

Для получения полиуретанов, как правило, необходимы три основных компонента: диизоцианат, олигодиол и удлинитель цепи или сшивающий агент.

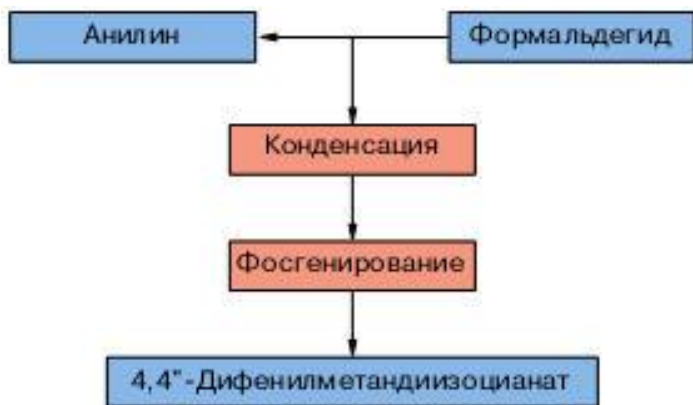
Изоцианаты. Первый органический изоцианат был синтезирован Вюрцем в 1849 году реакцией органических сульфатов с солями циановой кислоты:



С тех пор были разработаны несколько методов, среди которых промышленное распространение получил метод, основанный на реакции взаимодействия первичного амина с фосгеном:

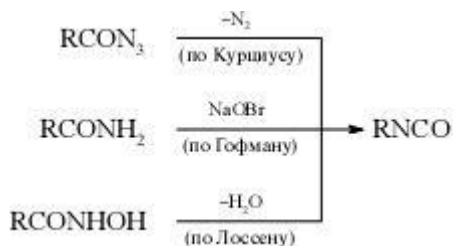


Реакция не столь проста и усложняется множеством побочных реакций. Особенности ее протекания были изучены, в результате чего разработаны технологические условия, обеспечивающие высокий выход изоцианата. Например, схема промышленного получения 4,4'-дифенилметандиизоцианата выглядит следующим образом:



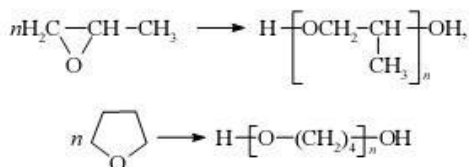
В лабораторных условиях для синтеза изоцианатов часто используют реакции, протекающие с перегруппировками. Эти реакции (азидов кислот по Курциусу, гидроксамовых кислот по Лоссену и амидов

по Гофману), видимо, проходят через стадию внутримолекулярной перегруппировки с образованием изоцианата:



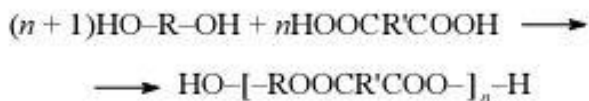
Перечисленные реакции, а также другие бесфосгенные методы получения изоцианатов (карбонилирование ароматических нитросоединений, термическое разложение фуроксанов и аминамидов) являются очень дорогими и не могут составить конкуренцию методу фосгенирования.

Олигодиолы. В качестве олигодиолов на практике в основном применяют простые и сложные олигоэфиргликоли. Из простых олигоэфиргликолей наибольшее практическое применение получили олигооксипропилен- и олигоокситетраметиленгликоли. Олигооксипропиленгликоль получают полимеризацией оксипропилена, а олигоокситетраметиленгликоль – полимеризацией тетрагидрофурана по следующим схемам:

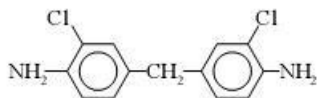


Применяют также сополимер тетрагидрофурана с окисью пропилена. Олигоокситетраметиленгликоль часто называют полифуритом, что связано с названием используемого для его синтеза тетрагидрофурана.

Из сложных олигоэфиров для получения полиуретанов чаще всего применяют олигоэфиры адипиновой кислоты и различных гликолей (этилен-, пропилен-, бутилен-, диэтиленгликоли). Синтез их протекает по схеме



Удлинители и сшивающие агенты цепи. В промышленности значительное развитие получил метод RIM – реакционно-инжекционного формования мономер-олигомерных композиций на литьевых машинах высокого давления. Этим методом получают обувь, резинотехнические изделия, детали автомобилей. Высокая производительность и меньшая энергоемкость делают производство полимерных изделий RIM-методом экономически более эффективным по сравнению с традиционной технологией. В качестве удлинителей цепи чаще всего применяют 1,4-бутандиол и 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметан (метилен-бис-*o*-хлоранилин):



Пенополиуретаны.

Пенополиуретаны (ППУ) - это уникальные вспененные полимеры, которые практически не имеют конкурентов со стороны синтетических и натуральных материалов в области изготовления теплоизоляции, мягких элементов мебели, автомобильных и авиационных кресел и т.д. Сегодня на основе синтетических смол, каучуков и высокомолекулярных соединений изготавливаются сотни марок эластичных и жестких газонаполненных материалов, которые используются буквально во всех отраслях промышленности и строительства. Производство этих материалов растет исключительно высокими темпами. К настоящему времени проведено большое количество исследований по разработке новых ППУ составов, по снижению их себестоимости, упрощению технологий, понижению токсичности в производстве и эксплуатации изделий из пенополиуретанов. Благодаря большому количеству исходных компонентов можно в широком интервале варьировать свойствами полученных ППУ.

Сырье для получения пенополиуретанов (ППУ)

Гидроксилсодержащие олигомеры. Доминирующим видом гидроксилсодержащего сырья для производства ППУ являются простые олигоэфир, хотя они для этой цели стали использоваться сравнительно недавно.

Основным типом простых олигоэфиров, применяющихся в производстве ППУ, являются олигооксипропиленполиолы различной функциональности и молекулярной массы. Такие олигоэфиры могут быть модифицированы оксидом этилена с целью введения более реакционноспособных первичных гидроксильных групп. Использование олигооксиэтиленгликолей в производстве ППУ ограничено из-за их значительной гидрофильности.

В производстве жестких ППУ достаточно широко используются азотсодержащие простые олигоэфиры. Исходными соединениями с активными атомами водорода при этом являются: для олигоэфирдиолов – алкилдиалканол амины (например, метилдиэтанол амин), для триолов – триалканол амины (например, триизопропанол амин), для тетролов – этилендиамин, пентолов – диэтилентриамин. Благодаря наличию третичного азота в этих олигоэфирах они могут служить в производстве ППУ одновременно сшивающими агентами и катализаторами процесса уретанообразования.

Большая стойкость этих пенопластов к старению во влажной атмосфере также способствовала росту их производства и потребления.

Преимуществом ППУ на основе простых олигоэфиров является также возможность получения их с меньшей кажущейся плотностью (до 16-18 кг/м³) в виде блоков высотой 80-90 см. Жесткие ППУ на простых олигоэфирах по физико-механическим показателям не уступают ППУ на основе сложных олигоэфиров; в то же время они легче перерабатываются вследствие пониженной вязкости. Однако сложные олигоэфиры были первыми гидроксилсодержащими соединениями, которые нашли широкое применение в производстве ППУ.

Основные компоненты, применяемые в производстве сложных олигоэфиров, – дикарбоновые кислоты и их ангидриды (адипиновая, себациновая, димеризованная линолевая кислоты, фталевый ангидрид, изофталевая кислота), мономерные диолы (этиленгликоль, диэтиленгликоль, пропиленгликоль, бутандиол-1,4; 1,2-бутиленгликоль, 1,6-гексиленгликоль), триолы (глицерин, триметилпропан, гексантириол-1,2,6, бутантриол-1,2,4, триэтаноламин) и в ряде случаев более высокофункциональные полиолы (пентаэритрит, ксилит). Обычно для получения эластичных ППУ применяют линейные или слаборазветвленные сложные олигоэфиры с молекулярной массой около 2000, а для жестких – разветвленные олигомеры с молекулярной массой 400-800.

Введение в олигоэфир ароматических компонентов, таких, как фталевый ангидрид или изофталевая кислота, увеличивает термостойкость и жесткость ППУ.

Следует учитывать, что сложные олигоэфиры гигроскопичны и поэтому должны быть защищены от попадания влаги из воздуха. Если содержание воды в олигоэфире высоко (более 0,3%), то оно должно быть скомпенсировано за счет уменьшения количества воды в других компонентах смеси.

При получении жестких ППУ используют преимущественно сложные олигоэфиры из дикарбоновых кислот и смеси диолов с триолами или более высокофункциональными полиолами (пентаэритрит, ксилит). Сложные олигоэфиры на основе фталевого ангидрида также находят применение при производстве некоторых жестких ППУ.

Гидроксилсодержащий компонент, взаимодействуя с изоцианатом, образует полимерную сетку, которая составляет основу пены и в значительной степени определяет ее свойства.

Уменьшение эквивалентной массы полиолов обуславливает возрастание жесткости полиуретана, что проявляется в увеличении прочности, модуля упругости, теплостойкости и стабильности размеров ППУ. Если эквивалентная масса полиола слишком низка, вспененный полимер обладает повышенной хрупкостью, ограничивающей его практическое использование. Количество выделяющейся теплоты и потребность в изоцианате возрастают по мере уменьшения эквивалентной массы полиола. Оптимальные значения эквивалентной массы полиолов, применяемых для получения жестких ППУ, обычно находятся в интервале 75-150.

Другим важным фактором, влияющим на свойства ППУ, является средняя функциональность гидроксилсодержащего олигомера. Обычно с ее ростом возрастают разрушающее напряжение при сжатии, модуль упругости и теплостойкость пенопласта и одновременно уменьшаются динамическая выносливость и удлинение при разрыве.

Увеличение степени сшивания полимера обычно придает пене меньшую склонность к усадке при комнатной и пониженных температурах. Тем не менее для правильного выбора функциональности гидроксилсодержащего олигомера и диизоцианата следует учитывать, что согласно статистической теории Флори, степень завершенности процесса в точке гелеобразования уменьшается с ростом средней функциональности реагентов.

Изоцианаты. Изоцианаты, являясь ди- или полифункциональными реагентами, соединяют макромолекулы полиола, превращая систему в полимер. Реакция уретанообразования экзотермична (теплота образования уретана 159-168 кДж/моль). Выделяющаяся теплота обеспечивает испарение инертного вспенивающего агента и отверждение пены. В случае вспенивания водой изоцианат взаимодействует с водой, при этом выделяется диоксид углерода и образуется поликарбамид, входящий в структуру полимера. Наличие уретановых и карбамидных групп, образующихся в результате реакции изоцианатов с гидроксильными группами и водой, способствует увеличению межмолекулярного взаимодействия за счет водородных связей.

В производстве жестких и эластичных ППУ используют ароматические ди- и полиизоцианаты. Основными из них являются 2,4- и 2,6-толуилендиизоцианаты (ТДИ), 4,4'-дифенил-метандиизоцианат (МДИ), технические смеси изомеров ТДИ и МДИ, а также олигомерные продукты с концевыми NCO-группами.

При получении жестких ППУ по одностадийному методу диизоцианат вводится в значительных количествах, что обуславливает интенсивное тепловыделение и разогрев пенопласта до температур деструкции полимера – примерно до 180 °С.

Из числа диизоцианатов, пригодных для получения жестких ППУ по одностадийному методу, следует упомянуть МДИ, и олигофениленметилдиизоцианаты – “полиизоцианаты” (ПИЦ), получаемые фосгенированием анилиноформальдегидных олигомеров. В зависимости от условий синтеза ПИЦ получают различной функциональности и средней молекулярной массы. Обычно для получения ППУ применяют ПИЦ с функциональностью (по изоцианатным группам), равной 2-3.

Возможность регулирования функциональности и молекулярной массы ПИЦ позволяет направленно влиять на свойства ППУ, получаемых на их основе. Очень низкое давление паров ПИЦ при комнатной температуре и их относительно малая токсичность упрощают технологию производства ППУ. Преимуществом ПИЦ является также то, что они получают в виде вязких жидкостей, и такая консистенция сохраняется для некоторых из них до -20 °С. В отсутствие влаги полиизоцианаты могут храниться в течение длительного времени без изменений, однако, подобно другим ароматическим полиизоцианатам, они претерпевают химические превращения при повышенной темпе-

ратуре. Устойчивость ПИЦ при хранении улучшается при разбавлении инертными растворителями (метиленхлорид, фреон-11).

Для производства ППУ по двухстадийному (преполимерному) методу применяются аддукты диизоцианатов с мономерными или олигомерными ди- и полиолами.

Катализаторы. Большинство реакций, протекающих при получении ППУ, в отсутствие катализаторов идут слишком медленно. Для ускорения процессов и установления необходимого баланса между скоростями отверждения и пенообразования применяются, как правило, катализаторы.

Наиболее распространенными катализаторами, применяемыми для изготовления жестких ППУ, являются третичные амины и металлоорганические соединения, иногда применяются соли щелочных металлов и некоторые другие соединения. Третичные амины служат катализаторами реакций взаимодействия изоцианатов с гидроксилсодержащими соединениями и водой. Эффективность этих катализаторов возрастает по мере увеличения основности амина и уменьшения пространственных препятствий. Активность аминного катализатора определяется не только его основностью, но и кислотностью гидроксилсодержащего соединения, реагирующего с изоцианатом.

Оловоорганические соединения являются очень эффективными катализаторами реакции спирт – изоцианат, в то же время реакцию изоцианат-вода они катализируют менее эффективно. С увеличением кислотности гидроксилсодержащего реагента активность оловосодержащих катализаторов существенно снижается.

При получении ППУ протекают реакции роста цепи, сшивания (структурирования) и газообразования. Скорость подъема пены и ее отверждение, а также плотность, прочность и другие свойства образующегося пеноматериала находятся в прямой зависимости от соотношения скоростей этих реакций. Следовательно, правильный выбор типа и количества катализатора имеет большое значение. При этом следует иметь в виду, что чрезмерно быстрое протекание процессов структурирования может привести к малому подъему пены и даже ее деструкции под действием теплоты, накапливающегося в системе. С другой стороны, при недостаточном количестве катализатора скорости реакций уретанообразования и сшивания малы, а следовательно, возможно отставание нарастания вязкости системы от газообразования. В этом случае нарушается соотношение между давлением газа в

ячейке и прочностью стенки ячейки, что обуславливает возможность разрушения пены.

При вспенивании ППУ с помощью CO_2 применяют обычно аминные катализаторы: триэтиламин, N-этилморфолин, диэтил- или диметилэтанолламины, N,N,N',N'-тетраметил-1,3-бутандиамин, диметилциклогексиламин и т. д. Когда же для вспенивания применяют гадогенсодержащие растворители (фреоны), то необходим более активный катализатор (из-за того, что испаряющийся растворитель охлаждает систему). В этих случаях могут быть использованы оловосодержащие катализаторы (дибутилоловодиолаурат, октоат олова) или более активные третичные амины, такие, как 2,2,2-диазобисциклооктан (ДАБЦО), 1,2,4-триметилпиперазин или некоторые хеллаты железа. Поскольку оловоорганические катализаторы и третичные амины оказывают синергическое действие, механизм которого недостаточно изучен, в производстве ППУ их часто используют вместе.

Поверхностно-активные вещества. Большое влияние на процессы вспенивания и свойства как эластичных, так и жестких пенопластов оказывают поверхностно-активные вещества (ПАВ). Они необходимы для эмульгирования исходных компонентов (олигоэфир, вода, изоцианат и прочие добавки), регулирования скорости образования и размера ячеек и придания устойчивости пене в момент ее образования.

В производстве ППУ используют ПАВ как ионогенного (например, щелочные соли сульфоновых кислот), так и неионогенного типа (преимущественно блок-сополимеры полидиметил-силоксана с олигооксипентилдиолами). Соли сульфоновых кислот применяются главным образом при получении ППУ на основе сложных полиэфиров, ПАВ силиконового типа – на основе простых. Поскольку ППУ на основе простых полиэфиров имеют в настоящее время преобладающее значение, силиконовые ПАВ являются основным видом используемых в промышленности поверхностно-активных веществ. Они хорошо совмещаются с компонентами рецептур ППУ, а некоторые из них взаимодействуют с изоцианатами. Большинство силиконовых ПАВ, используемых для получения мелкоячеистой пены, растворяются в воде при комнатной температуре.

Блоксополимеры полидиметилсилоксана, полиоксиэтилена и полиоксипропилена эффективны в качестве ПАВ как в эластичных, так и в жестких пеносистемах. Они хорошо эмульгируются, понижают поверхностное натяжение, обеспечивая таким образом активное зарож-

дение пузырьков, обладают необходимым динамическим поверхностным натяжением, обеспечивают стабильность пузырьков.

Вспенивающие агенты. Основным газообразователем в производстве эластичных и жестких ППУ является вода, взаимодействующая с изоцианатами с образованием CO_2 и замещенных карбамида. Применение воды в качестве пенообразователя обуславливает более высокие жесткость и теплостойкость пенопласта; образующиеся карбамидные связи значительно более термостабильны (до 250°C) по сравнению с уретановыми (180°C). Однако следует иметь в виду, что превышение оптимальной концентрации H_2O приводит к увеличению хрупкости материала.

Широко применяются в качестве вспенивающих агентов при получении жестких ППУ низкокипящие жидкости, преимущественно фтор- и хлоруглеродороды (фреоны) и некоторые другие органические продукты (например, метилхлорид). При использовании низкокипящих жидкостей газовыделение представляет собой физический процесс, связанный с их испарением под действием теплоты, выделяющейся при уретанообразовании.

Наиболее существенным преимуществом использования фреонов в качестве вспенивающих агентов является то, что они обеспечивают хорошие теплоизоляционные свойства пенополиуретанов. Другим преимуществом фторуглеродов является то, что вспенивающий газ действует на охлаждающий агент, уменьшая тем самым скорость желатинизации, склонность к подгоранию и позволяет получать крупные изделия. Кроме того, при вспенивании фреоном получаются ППУ с большим числом закрытых ячеек, более высокими диэлектрическими показателями и меньшим водопоглощением. В целом фторуглеродные вспенивающие агенты действуют как смягчающие агенты и не приводят к дополнительному сшиванию пены. Эти вещества инертны, не воспламеняются, очень малотоксичны.

Наряду с фреонами для получения жестких ППУ иногда применяют легколетучие углеводороды и их галогенпроизводные, в частности метилхлорид, имеющий низкую стоимость. Однако он размягчает уретановые полимеры и вызывает образование трещин в пеноматериалах.

Такие углеводородные вспенивающие агенты, как пропан, бутан и пентан, не получили широкого распространения из-за воспламеняемости.

Способы получения ППУ.

Принципы получения пенополиуретанов. Жёсткие полиуретаны и пенополиуретаны (ППУ) образуются в результате химической реакции между полиолами (условно называемыми компонентами «А») и полиизоцианатом (условно «Б»). Параметры протекания реакции и физико-механические качества конечного продукта (соотношение компонентов «А» к «Б», скорость протекания химической реакции, прочность, плотность, огнестойкость и т.д.) в основном зависят от марки компонента «А».

Весь процесс технологии синтеза ППУ складывается в основном из операций по приготовлению композиции, заливки ее в формы, вспенивания и отверждения (рис. 1).



Рисунок 9.1. Получение ППУ

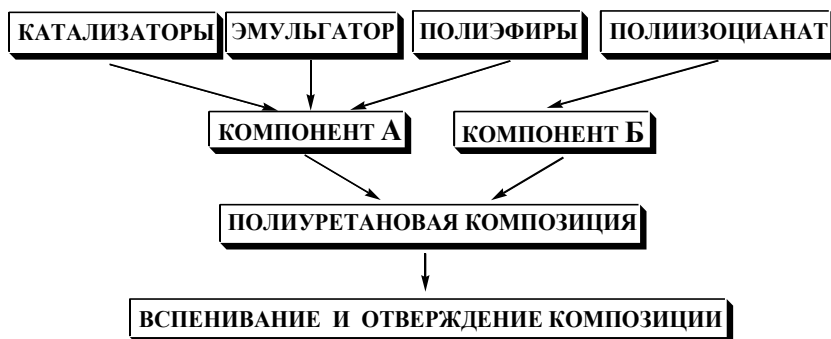
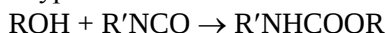


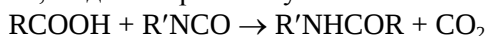
Рисунок 9.2. Технологическая схема производства пенополиуретанов

Для получения ППУ обычно применяют простые или сложные полиэфиры. Для эластичных ППУ используют полиэфиры с концевыми гидроксильными группами линейного или слабозветвленного строения, для жестких – разветвленного строения. Чаще всего используют полиэфиры с молекулярной массой 500-300. Выбор изоцианата обуславливается его реакционной способностью, температурой плавления, токсичностью и др.

Изоцианаты, вступая в реакцию с гидроксильными группами, образуют уретановые связи:



и при реакции с карбонильными группами – замещенные амидные связи, выделяя при этом углекислый газ:



Последний вспенивает полимер. Однако его количества недостаточно, поэтому к полиэфиру добавляют воду, которая вступает в реакцию с изоцианатом, образуя двузамещенную мочевины и углекислый газ:



В композицию добавляют катализаторы, способствующие регулированию процессов взаимодействия, вспенивания и отверждения.

При производстве ППУ применяют вспенивающие агенты – фреоны, а также добавки, повышающие огнестойкость пены – трихлорпропилфосфат, дихлорпропилфосфат и др.

Преполимерный способ. Преполимерный способ используется для получения эластичных пен. Принцип этого способа состоит в том, что гидроксильные соединения взаимодействуют с избытком изоцианата ($\text{NCO}:\text{OH} = 2:1$), образуя преполимер с концевыми изоцианатными группами (так называемый макроизоцианат). Если в качестве вспенивающего агента используется CO_2 , то преполимер в ходе процесса взаимодействует с водой, вводимой в систему, образуя пенополимер, который содержит кроме уретановых замещенные карбамидные группы.

Преполимерный способ мало пригоден для производства жесткой пены – за исключением пен на основе касторового масла, т.к. образуются относительно высоковязкие трудно перерабатываемые преполимеры.

Одностадийный способ. При одностадийном способе все компоненты (полиол, изоцианат, ПАВ, воду или летучий растворитель, катализатор) смешивают одновременно, и вспенивание и отверждение

композиции происходят за одну стадию. Поскольку процесс формирования ППУ в этом случае протекает с высокой скоростью, то желательно, чтобы число смешиваемых компонентов было минимальным. Лучше всего использовать два компонента, один из которых представляет собой смесь гидроксилсодержащего олигоэфира, катализатора, ПАВ, вспенивающего агента и других необходимых добавок, а второй – изоцианат. Использование двухкомпонентных систем в производстве ППУ по одностадийному методу позволяет упростить технологический процесс получения пенопласта. Наиболее широко такие системы применяют в настоящее время в производстве жестких ППУ.

При одностадийном способе получения ППУ выделяется большое количество теплоты. Пены, полученные одностадийным способом, обычно превосходят по прочностным свойствам препреполимерные пены.

Квазипреполимерный способ. Принцип квазипреполимерного способа состоит в том, что с изоцианатом взаимодействует часть полиола, а вторую его часть смешивают с водой и другими добавками. Оба полученных компонента смешивают в соотношении 1:1. При этом обеспечивается низкая вязкость композиции, т.к. лишь часть полиола с низкой эквивалентной массой взаимодействует со всем количеством ди- или полиизоцианата (обычно отношение $\text{NCO}:\text{OH}$ примерно равно 4:1). Этот способ находит применение в основном для изготовления жестких пен.

На стадии вспенивания образующийся препреполимер (компонент А) взаимодействует с остатком полиола, смешанным с катализаторами, ПАВ и вспенивающим агентом (компонент Б). В отсутствие воды и при использовании для вспенивания фторуглерода ППУ содержит практически только уретановые связи. Это обуславливает его большую стойкость к старению по сравнению с ППУ, содержащими аллофанатные и биуретовые связи.

Квазипреполимерный способ имеет ряд преимуществ:

- компоненты А и Б, как правило, имеют примерно одинаковую вязкость, что обеспечивает их быстрое и хорошее перемешивание;
- технологическое оформление процесса весьма просто;
- получающаяся пена отличается высокой однородностью;
- компонент А можно нагревать, а компонент Б сохранять холодным для предотвращения потери галогенуглерода;
- в компонент Б можно вводить различные добавки, не опасаясь их взаимодействия с изоцианатом при хранении.

Квазипреполимерным способом получают пены главным образом на основе простых олигоэфиров.

Кроме перечисленных способов известен одностадийный однокомпонентный способ получения ППУ. Он заключается в приготовлении однокомпонентных композиций, распыляемых из аэрозольных баллонов или других емкостей, находящихся под давлением, которые состоят из преполимера на основе полиольного компонента с молекулярной массой 2000-6500 и изоцианатного компонента (смеси полиизоцианатов), катализатора, пластификатора, антипирена и N_2O в качестве газа-носителя.

Основные методы получения изделий из пенополиуретанов.

Основные методы получения изделий из пенополиуретанов — это метод напыления и метод заливки. Несмотря на существенные различия в этих технологиях, принципы получения пенополиуретанов и в первом и во втором случае остаются одинаковыми: два компонента в определённом соотношении независимо друг от друга подаются в смесительный узел - или распылительный пистолет (при напылении) или смесительную головку (при заливке), где тщательно перемешиваются и либо распыляются на заданную поверхность в виде аэрозоля, либо выливаются в подготовленную пресс-форму.

Получение пенополиуретанов по технологии напыления.

Самый несложный и популярный способ производства пенополиуретановой теплоизоляции.

Два жидких компонента независимо друг от друга подаются в распылитель, где под воздействием сжатого воздуха перемешиваются между собой и в виде мелких капель распыляются на поверхность, подлежащую утеплению. Попадая на заданное основание, пенополиуретан вспенивается и твердеет в течение нескольких секунд. Толщина напыляемого слоя не ограничена.

Метод теплоизоляции строительных конструкций по технологии напыления пенополиуретана в сравнении с другими традиционными теплоизоляционными технологиями имеет ряд неоспоримых преимуществ:

1. Технология напыления пенополиуретанов позволяет утеплять строительные конструкции любых размеров и конфигурации.

2. Высокая адгезионная прочность покрытия с напыляемой поверхностью не требует дополнительных работ по крепежу теплоизоляции.

3. Толщина напыляемого слоя пенополиуретана не ограничена, что позволяет применять данную технологию для любых климатических зон.

4. Благодаря таким своим качествам, как абсолютная экологическая безопасность с одной стороны, и стойкость к воздействию внешних факторов с другой стороны, технологию напыления пенополиуретана допустимо применять как изнутри зданий, помещений, так и снаружи.

5. Монолитность получаемого пенополиуретанового покрытия позволяет полностью исключить появление «мостиков холода».

Получение пенополиуретанов по технологии заливки.

Как правило, под термином «заливка» подразумевается изготовление каких-либо изделий, деталей из пенополиуретанов различной структуры и полиуретановых эластомеров в цеховых условиях.

Гамма получаемых по этой технологии изделий необычайно широка – от простейших теплоизоляционных «скорлуп» для трубопроводов, заканчивая сложнейшими технологическими процессами-автодетали из жёсткого и интегрального пенополиуретана, строительные «сэндвич-панели», обувные подошвы и т.д.

Технология выполнения работ по производству формованных изделий из пенополиуретанов требует значительной оснащённости производственного участка оборудованием и специальной оснасткой.

9.2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Приборы: Весы, пластиковый стакан (500 мл), стеклянная палочка.

Реактивы: полиол Voranol 400, полиол лапрол 3003, толуилендиизоцианат Т80, полиизоцианат Cosmonate 200, триэтаноламин, диметилэтаноламин (ДМЭА), триэтилендиамин (диазабициклооктан, DABCO), октоат олова, метиленхлорид, дистиллированная вода,

Выполнение работы

Опыт 1. Получение жестких полиэфируретановых пенопластов

Для приготовления полиуретановой смеси необходимо смешивание полиэфирной смеси (компонент А) и полиизоцианата (компонент Б). Смесь А – многокомпонентная. Для ее приготовления, поочередно взвесьте 50 г полиола, 0,4 г диметилэтаноламина и 0,5 г воды. Поместите в стакан и тщательно перемешайте с помощью стеклянной палочки. Далее взвесьте 75 г полиизоцианата и добавьте в стакан с компонентом А. Смесь перемешивайте с помощью стеклянной палочки в течение 10 с.

Наблюдайте процесс вспенивания и увеличение смеси в объеме. Отметьте структуру полученного материала, тип и размеры образующихся пор.

Острым ножом осторожно вырежьте образец в виде правильного параллелепипеда. Определите его объем и массу, рассчитайте плотность образца.

Опыт 2. Получение эластичных полиэфируретановых пенопластов

Методика получения эластичных полиуретановых пенопластов аналогична получению жестких. Для получения эластичного пенопласта необходимо смешивание полиэфирной смеси (компонент А) и толуилنديизоцианата (компонент Б). Смесь А – многокомпонентная. Для ее приготовления взвесьте 50 г лапрола 3003, 0,2 г триэтилендиамина, 1,5 г октоата олова, 2 г метилхлорида. Поместите в стакан и тщательно перемешайте с помощью стеклянной палочки. Далее взвесьте 60 толуилنديизоцианата и добавьте в стакан с компонентом А. Смесь перемешивайте с помощью стеклянной палочки в течение 10 с.

Наблюдайте процесс вспенивания и увеличение смеси в объеме. Отметьте структуру полученного материала, тип и размеры образующихся пор.

Острым ножом осторожно вырежьте образец в виде правильного параллелепипеда. Определите его объем и массу, рассчитайте плотность образца.

9.3. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Дайте определения реакций поликонденсации и полиприсоединения. Приведите примеры.
2. Каков принципиальный состав композиций для получения полиуретанов?
3. Назовите побочные реакции, протекающие в процессе уретанообразования.
4. Назовите принципы лежащие в основе получения вспененных полиуретановых материалов.
5. Чем определяются механические свойства полиуретанов?
6. Проанализируйте области применения полиуретановых систем. Назовите факторы, ограничивающие их применение.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 10

ОТВЕРЖДЕНИЕ АКРИЛОВЫХ СМОЛ.

Цель работы: формирование практических навыков экспериментальных исследований в области химии и технологии полимеров и композитных материалов на полимерной основе с использованием современных приборов и методов.

Задачи: изучить основные подходы к получению акриловых полимеров, рассмотреть основные типы компонентов и акриловых материалов, рассмотреть механизм инициирования полимеризации.

10.1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Акрилаты – обширный и разнообразный класс полимеров и сополимеров акриловой и метакриловой кислот, их эфиров, амидов и нитрилов. Высокомолекулярные соединения на основе производных акриловой кислоты известны под названием полиакрилатов, а на основе производных метакриловой кислоты – полиметакрилатов.

Наибольшее техническое значение имеют эфиры метакриловой кислоты (полиметилметакрилат, полибутилметакрилат, сополимеры метилметакрилата), полиакрилонитрил и его сополимеры, полиакриламид.

Полиметакрилаты занимают особое место благодаря ценному комплексу свойств: прозрачности, высокой атмосферостойкости, стойкости к различным видам топлива и маслам, хорошим физико-механическим свойствам.

К недостаткам следует отнести склонность к усадке, а также ингибирующее действие кислорода на процесс радикальной полимеризации, что приводит к формированию поверхностного недоотвержденного липкого слоя.

По способу применения акриловые композиции делятся на одно- и двухкомпонентные.

Двухкомпонентные акриловые компаунды.

Двухкомпонентные составы состоят из реакционноспособной смолы и отвердителя, которые занимают отдельные емкости и смешиваются непосредственно перед применением. В основе отверждения акриловых смол лежит процесс химического инициирования распада

неорганических и органических пероксидов под действием тех или иных промоторов.

Двухкомпонентные составы устойчивы при хранении, поскольку инициатор и активная смола хранятся отдельно, а реакция полимеризации запускается при их смешивании.

Преимуществом двухкомпонентных составов является отсутствие ограничений по толщине слоя полимеризующейся композиции, поскольку иницирующая система распределена по всему объему композиции. Благодаря этому, отверждение возможно в зазорах любой геометрической формы и глубины. Кроме того, они не имеют ограничений по вариантам цветового решения и количеству вводимых наполнителей. Высокая реакционная способность позволяет использовать акриловые композиции при пониженных температурах, в том числе и отрицательных. Еще одной особенностью акриловых систем является высокая скорость гелеобразования, что позволяет значительно сократить время монтажных работ с использованием акриловых составов.

Основным контролируемым параметром является вязкость компонентов, т.к. этим определяется текучесть компонентов, способность к смешиванию при прохождении через насадки-смесители, легкость закладки смеси в технологические отверстия, зазоры и т.п.

Благодаря значительному разнообразию исходных акриловых мономеров и олигомеров, в том числе и водорастворимых, существует возможность получения полимеризатов с различными физико-механическими свойствами, - от мягких гелей до высокопрочных продуктов.

Двухкомпонентные клеевые составы.

Представляют собой системы, в которых активная часть и отвердитель при хранении разделены между собой, что увеличивает стабильность системы и срок ее хранения. При смешивании компонентов происходит иницирование процесса полимеризации, который приводит к формированию полимерного скелета с тем или иным набором свойств. Скорость отверждения акриловых двухкомпонентных систем может составлять от нескольких секунд до нескольких часов, что определяется требованиями технологии применения.

В качестве основы активной смолы наибольшее распространение получили ароматические и алифатические метакрилаты, олигоэф-

уретанметакрилаты, олигоэфирметакрилаты, эпоксивинилэфирные смолы с функциональностью от 1 до 5. Эти вещества содержат двойные связи акриловой и метакриловой кислот. Активность акриловых двойных связей, как минимум, в 10 раз выше, чем активность классических полиэфирных систем. Целенаправленный отбор компонентов при синтезе смолы и комбинирование различных смол в конечном композите позволяет получать отвержденные продукты с заданными свойствами.

Эпоксиакрилаты.

Эпоксиакрилаты получают взаимодействием жидких эпоксидных смол на основе бисфенола-А или алифатических эпоксисоединений с акриловой или метакриловой кислотами.

Образующиеся продукты обладают высокой реакционной способностью и образуют продукты с высокой твердостью и химической стойкостью.

Благодаря наличию вторичных гидроксогрупп эти смолы обладают хорошей смачивающей способностью, имеют высокую адгезию к разнообразным субстратам.

На основе эпоксиакрилатов могут быть получены как упруго-эластичные, так и твердые продукты, обладающие исключительной химической стойкостью.

Недостатками является склонность ароматических эпоксиакрилатов к пожелтению при действии тепла и высокая вязкость этих продуктов. При технической их переработке необходимо использование растворителей или активных разбавителей. В качестве последних могут применяться алифатические эпоксиакрилаты, например на основе глицидиловых эфиров бутандиола, которые обладают меньшей вязкостью.

Уретанакрилаты.

Уретановые акрилаты получают взаимодействием ди- или моноизоцианатов с полиспиртами и гидроксиакрилатами. Разнообразие этих продуктов велико, т.к. в качестве исходных реагентов доступны разнообразные ароматические и алифатические изоцианаты, полиспирты и сложные полиэфирполиолы.

Уретанакрилаты характеризуются высокой вязкостью, что обусловлено образованием большого числа мостиковых водородных связей между уретановыми группами. Для снижения вязкости необходимо использование активных разбавителей.

Активные разбавители оказывают влияние на механические свойства отвержденного продукта. С увеличением функциональности активных разбавителей от одного до трех возрастает их реакционная способность, увеличивается твердость и снижается эластичность продукта полимеризации.

Материалы на основе уретанакрилатов отличаются повышенной ударопрочностью и износостойкостью.

Сложные полиэфиракрилаты.

Полиэфиракрилаты получают из полиспиртов и двухосновных карбоновых кислот в две стадии.

На первой стадии в качестве промежуточного продукта получают сложный полиэфир (полиэфирполиол), содержащий концевые гидроксо-группы. На второй стадии этот полиэфир взаимодействует с акриловой или метакриловой кислотой.

Простые полиэфиракрилаты.

Получают этерификацией простых полиэфирных спиртов акриловыми кислотами. Эти продукты обладают невысокой вязкостью и используются в качестве активных немномерных разбавителей высоковязких смол.

Полимеризующиеся мономеры.

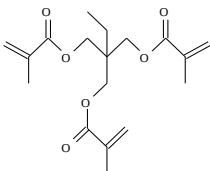
В составе акриловых композиций используется широкий спектр низковязких мономеров с различной функциональностью. Эти продукты используются в различных целях: для регулировки вязкости (в качестве активных разбавителей), регулировки активности системы (использование продуктов с различной функциональностью, для регулировки валового содержания функциональных групп), для регулировки степени сшивки полимерной сетки, для регулирования величины адгезии к различным материалам за счет наличия в составе дополнительных функциональных групп, не участвующих в процесса сшив-

ки ($-OH$, $-NH_2$, этоксисилановые), для регулирования жесткости полимерной сетки.

Важнейшие представители данного класса моно- и олигомеров приведены в таблице 10.1.

Таблица 10.1

Важнейшие акриловые мономеры.

Название и формула	Функциональность	Вязкость, $мПа \cdot с$
Метилметакрилат $CH_2=C(CH_3)-C(=O)OCH_3$	1	0,6
Бутилметакрилат $CH_2=C(CH_3)-C(=O)O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	1	0,91
2-этилгексилакрилат $CH_2=CH-C(=O)O-CH_2-CH(C_2H_5)-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	1	1,6
2-гидроксиэтилметакрилат $CH_2=C(CH_3)-C(=O)O-CH_2-CH_2-OH$	1	8
Триэтиленгликольдиметакрилат $CH_2=C(CH_3)-C(=O)O-[CH_2-CH_2-O]_2-CH_2-CH_2-O-C(=O)-C(CH_3)=CH_2$	2	8-15
Олигомер Бис-ГМА $CH_2=C(CH_3)-C(=O)O-CH_2-\underset{OH}{\underset{ }{CH}}-CH_2-O-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{CH_3}{\underset{ }{C}}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-O-CH_2-\underset{OH}{\underset{ }{CH}}-CH_2-O-C(=O)-C(CH_3)=CH_2$	2	$(5-8) \times 10^5$
Триметилпропантриметакрилат 	3	80-135

Иницирующие системы.

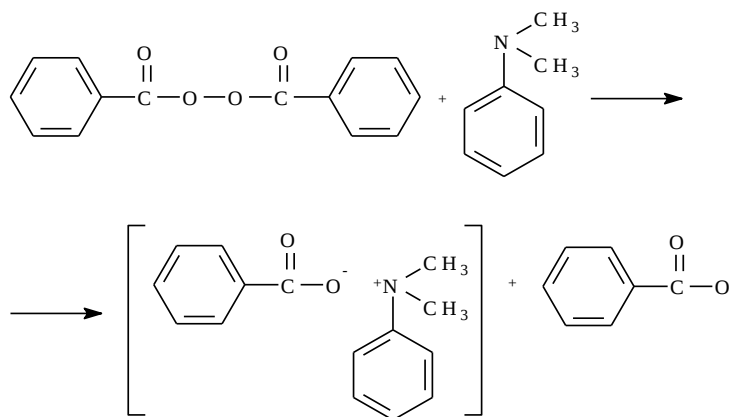
В качестве отвердителя используются различные органические пероксиды, распад которых ускоряется при комнатной температуре введением специальных добавок – ускорителей. В таблице 10.2. приведены наиболее часто используемые иницирующие системы.

Таблица 10.2

Иницирующие системы для акриловых смол.

	А Инициатор	В Промотор	А:В	Содержание активного пероксида в смоле, %
1	Метилэтилкетон пероксид $\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	Нафтенат кобальта 6%-ный $\left(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{COO} \right)_2$	От 3:1 до 10:1	1
2	Гидропероксид кумола $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{O}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Нафтенат кобальта 6%-ный	От 3:1 до 10:1	1
3	Бензоила пероксид $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_5$	N,N-Диметиланилин $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{N} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	10-15:1	1-2
4	Бензоила пероксид	N,N-диметил-п-толуилин $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{N} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	10-15:1	1-2

Реакцию распада пероксида бензоила в присутствии N,N-диметиланилина можно описать схемой:



Способ добавления перекисей или ускорителей к полиэфирной смоле зависит от того, какая перекись используется в том или ином конкретном случае. Если используется жидкая перекись, то предпочтительнее добавлять в первую очередь ускоритель, а затем перекись, так как стабильность смеси полиэфирная смола – ускоритель выше, чем смеси полиэфирная смола – перекись. Что касается порошкообразных или пастообразных перекисей, то в этом случае рекомендуется в первую очередь растворять в полиэфирной смоле перекись, а затем добавлять ускоритель отверждения полиэфирной смолы. Так как для растворения твердой перекиси требуется некоторое время, то присутствие в реакционной смеси ускорителей может предварительно запустить реакцию.

Другой часто используемый способ заключается в следующем: перекись растворяют в половинном объеме полиэфирной смолы, подвергающейся действию катализатора, в то же время ускоритель растворяют в оставшейся части полиэфирной смолы. Перед использованием оба компонента смешивают в равных частях.

Следует особо обратить внимание на то, что непосредственное смешивание ускорителей с органическими перекисями чрезвычайно опасно, так как в этих случаях происходит бурная реакция и велика вероятность взрыва!

Гидрогели представляют собой полимеры, которые содержат большое количество гидрофильных групп, которые не растворяются при оставлении в водных средах и обладают свойствами набухания, удерживая большое количество воды. Их также называют гидрофильными полимерами. Гидрогели имеют функциональные группы, такие как $-SO_3H$, $-COOH$, $-CONH_2$, $-NH_2$, и $-OH$ которые обеспечивают гидрофильный характер полимерных цепей в их сетях. Гидрогели с высокой способностью удерживать воду в конструкциях также очень похожи на живые ткани, поскольку они имеют мягкую и гибкую структуру. Текстура резины и отличная биосовместимость, напоминающая живые ткани, делают гидрогели привлекательными для многих областей. Широко используются в таких областях, как биотехнология, биоинженерия, стоматология, фармацевтика, сельское хозяйство, ветеринария, пищевая промышленность, телекоммуникации.

Новейшие гидрогели имеют следующие свойства:

высокая реакционная способность — материал представляет собой двухкомпонентную композицию, которая отверждается в течение небольшого промежутка времени, поддающегося регулированию. Благодаря этому реакция отверждения в основном не зависит от внешних условий;

упругость — продукт реакции представляет собой упругое тело, деформирующееся в большом диапазоне нагрузок и влажности окружающей среды;

адгезия — гидрогели имеют хорошее сцепление почти со всеми поверхностями гетерофазы грунта;

сохранять структуру и физико-химические свойства при контакте с водой. Некоторые гидрогели, обладающие определенной реакционной способностью, могут отверждаться под водой, при этом не происходит их растворения или образования пены, достигается водонепроницаемость для водных потоков;

изотропное расширение (с заполнением заданного объема) — после отверждения гидрогель заполняет весь объем, в который его вводили, развивается небольшое давление прижатия, которое способствует заполнению материалом трещин, швов, полостей, уплотняя их;

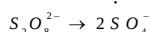
долговечность — гидрогели в течение длительного времени устойчивы к воздействию обычных строительных материалов и многих типичных для грунтов химических веществ;

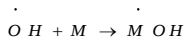
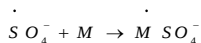
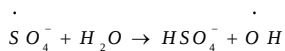
Основными компонентами данных материалов являются гидроксиалкиловые эфиры акриловой и метакриловой кислот, среди которых наиболее доступен монометакриловый эфир этиленгликоля (2-гидроксиэтилметакрилат).

В условиях радикальной полимеризации гидроксиэтилметакрилат образует полимер с высоким сродством к воде, которое проявляется в способности поглощать значительные количества воды, образуя мягкие гели. Степень гидрофильности и жесткость геля поддается регулированию за счет добавок других мономеров и пластификаторов.

Свободнорадикальная полимеризация водорастворимых акриловых мономеров может быть инициирована различными способами: облучением, например, в виде электронного пучка, микроволн, гамма-лучей или света (который включает ультрафиолетовое излучение, видимый свет или близкий к инфракрасному). Другими способами инициирования свободнорадикальной полимеризации являются термическое и окислительно-восстановительное инициирование. Хотя все способы инициирования имеют свои преимущества и недостатки, для применения в двухкомпонентных системах наиболее удобным с технологической точки зрения является использование водорастворимых радикальных инициаторов. Этот способ полимеризации может быть осуществлен в условиях окружающей среды в присутствии активных компонентов грунтов и строительных материалов. Скорость реакции может контролироваться концентрацией инициатора, а также использованием ускорителей и ингибиторов.

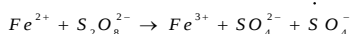
Наиболее распространенными являются пероксидные инициаторы. Они способны генерировать свободные радикалы в различных условиях: термо-, фото- или окислительно-восстановительного инициирования. Стабильными водорастворимыми пероксидами являются пероксодисульфаты, которые хорошо известны в качестве инициаторов полимеризации виниловых мономеров в водных системах. Как и другие перекиси, пероксодисульфаты могут испытывать радикальный распад под действием различных внешних факторов. Они часто используются в качестве термоинициаторов, когда при термическом разложении происходит образование ион-радикалов, которые прямо или опосредованно вызывают рост цепи. Они также могут использоваться в качестве фотоинициаторов полимеризации виниловых мономеров. Реакционные схемы инициирования пероксидисульфатов при термическом и фоторазложении является идентичными:





Как сульфатные ион-радикалы, так и гидроксильные радикалы или их комбинация могут инициировать полимеризацию.

Также хорошо известно, что разложение может быть осуществлено добавлением восстановителей, таких как ионы двухвалентного железа:



Инициаторами разложения могут быть также третичные амины, например, триэтаноламин:



В условиях укрепления грунтов наиболее эффективным является распад перекиси в присутствии активатора – водорастворимого, труднотучевого, малотоксичного триэтанолamina. Присутствие в грунтах и воде солей переходных металлов значительно усиливает инициирующую систему за счет протекания окислительно-восстановительного механизма распада пероксодисульфат-иона.

Указанные радикалы способны взаимодействовать не только с мономером, но и с уже сформировавшимся макромолекулярным звеном, что приводит к формированию разветвленной и сетчатой структуры геля. Кроме того, это обстоятельство позволяет вводить в состав композиции добавки водорастворимых полимеров, таких как поливинилпирролидон или поливиниловый спирт. Гидрофильные насыщенные полимеры в водном растворе могут быть активированы разложением пероксидисульфата, ведущим к образованию свободных полимерных радикалов путем отщепления водорода, что, в свою очередь, приводит к образованию сетчатого гидрогеля путем прививки.

В целом, по-видимому, имеет место сочетание различных процессов, сопровождающихся как процессами полимеризации и привитой сополимеризации, так и образования систем взаимопроникающих сеток, что, в конечном счете, определяет высокую прочность образующихся гелей.

Однокомпонентные акриловые компаунды.

Однокомпонентные композиции содержат в своем составе реакционноспособную смолу, которая отверждается под действие внешних факторов среды: влага воздуха, адсорбционная влага на поверхностях, контактирующих с композицией (склеиваемые поверхности), различные виды излучения, например УФ-излучение, видимый свет, радиоактивное излучение, нагревание.

Анаэробные герметизирующие композиции.

Так, при производстве различных механизмов часто возникает необходимость законтрирования резьбовых соединений (винтов, болтов, гаек), фиксации подшипников и втулок, уплотнений в трубопроводах гидравлических, газовых и вакуумных систем. Обычно такая фиксация резьбовых и других соединений достигается использованием контргаек, специальных шайб, шплинтов, стопорных винтов или применения прессовой посадки.

Для уплотнения соединений обычно используются всевозможные прокладки из различных материалов – кожи, резины, фибра, полиуретаны и др.

Принципиально отличным путем увеличения надежности механизмов является использование специальных фиксирующих и уплотняющих полимерных материалов на основе композиций анаэробного отверждения.

Анаэробные композиции представляют собой вязкие жидкости, состоящие из полимеризационноспособных мономеров и олигомеров акрилового ряда, окислительно-восстановительных систем, инициирующих низкотемпературную полимеризация, ингибиторов, обеспечивающих в присутствии кислорода воздуха стабильность композиций, красителей, загустителей и ряда других компонентов.

В присутствии кислорода воздуха эти композиции способны храниться достаточно продолжительное время без существенного изменения исходной вязкости и полимеризационной способности. При ограниченном доступе воздуха, например, при помещении в узкие зазоры между соединяемыми поверхностями различных деталей, эти композиции без значительной усадки и без выделения летучих продуктов полимеризуются за время от нескольких минут до нескольких

часов. При этом образуется твердый неплавкий и нерастворимый полимер, обеспечивающий фиксацию и уплотнение соединений.

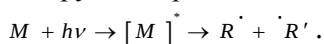
Фотоотверждаемые композиции.

Фотоотверждаемые составы представляют собой композиции, отверждаемые под действием УФ- или видимого света. В отличие от составов химического отверждения, фотоотверждаемые композиции являются однокомпонентными, позволяют точно определять время начала полимеризации и регулировать скорость процесса за счет интенсивности излучения.

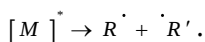
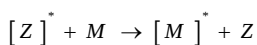
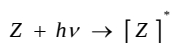
Проникающая способность излучения возрастает с ростом длины волны. Самое коротковолновое УФ-излучение (длина волны 100-280 нм), обладающее наиболее высокой энергией, поглощается, как правило, в верхних слоях отверждаемого материала, что приводит к снижению степени отверждения. Более эффективным является излучение с длиной волны 315-380 нм, поскольку обладает большей проникающей способностью, хотя энергия его меньше. Наибольшей проникаемостью обладает видимый свет, однако его использование ограничено из-за возникающих технологических трудностей при хранении и применении таких материалов.

Большинство мономеров, используемых в фотоотверждаемых составах, под действием света не подвергаются химическим превращениям в короткие сроки. Поэтому в подобных составах необходимо использование особых веществ – фотоинициаторов и фотосенсибилизаторов.

Фотоинициаторы под действием излучения определенной энергии непосредственно распадаются с образованием первичных радикалов, инициирующих радикальный механизм полимеризации:

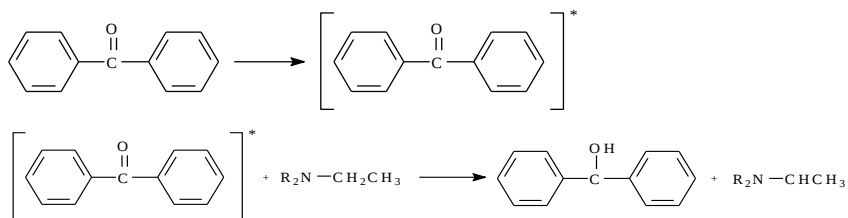


Фотосенсибилизаторы поглощают энергию света и передают ее на другие молекулы, которые в данном спектральном диапазоне самостоятельно не поглощают:



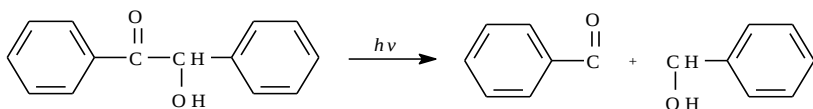
Как и во всех процессах радикальной полимеризации, кислород воздуха оказывает ингибирующее действие на этот процесс. Снижения ингибирующего действия кислорода отчасти можно добиться если в используемом излучении содержится определенная доля коротковолнового (315 нм) излучения. Или за счет комбинирования фотоинициаторов.

Простейшим фотоинициатором является бензофенон и его алкилпроизводные. Сам по себе он не способен инициировать полимеризацию, для образования радикалов необходимы сореагенты, являющиеся донорами протонов. Таковыми как правило являются третичные амины (N-метилдиэтаноламин, триэтаноламин и др.).



Недостатком бензофенон-аминной иницирующей системы является изменение окраски (пожелтение) отверждаемого состава и преимущественно поверхностное протекание полимеризации (амины, будучи восстановителями, существенно снижают ингибирующее действие кислорода), тогда как в объеме отверждение происходит не полностью.

Другой тип инициаторов – бензоиновые.



Данные инициаторы легко распадаются с образованием двух высоко активных радикалов, что ограничивает срок хранения составов. Кроме того, также как и бензофенон-аминные системы, они вызывают пожелтение, особенно под действием солнечных лучей.

Дифенилдикетон (бензилкеталь) и его алкилпроизводные реагируют подобно бензофенону с участием доноров протона. Данные инициаторы способны поглощать свет с длиной волны до 450 нм, что позволяет использовать их при отверждении пигментированных материалов. Однако как и бензофенон приводят к пожелтению.

Менее склонны к пожелтению бензилкетали. Они обладают высокой иницирующей способностью, в том числе по той причине, что

при распаде одной молекулы образуются до 4 активных радикалов. Это обстоятельство позволяет снизить концентрацию инициатора. Обладают хорошей поверхностной и объемной активностью.

α -Гидроксиалкилфеноны обладают активностью за счет α -гидроксогруппы. Отличаются высокой реакционной способностью и хорошей термической стабильностью. Наиболее распространенный инициатор этого класса 2-гидрокси-2-метилпропиофенон (DAROCURE 1173), который имеет максимумы поглощения при 245, 280 и 331 нм, является жидкостью и легко смешивается с композициями. Особенно с α -гидроксиалкилфенонов является то, что при их использовании может наблюдаться пластифицирующее действие, температура стеклования отвержденного продукта снижается приблизительно на 2° на каждый процент добавленного фотоинициатора.

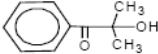
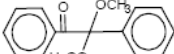
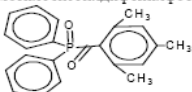
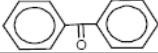
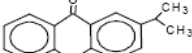
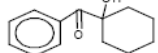
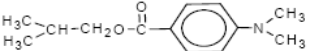
УФ-инициаторами последнего поколения являются моно- и дибензоилфосфиноксиды, среди которых наиболее доступен 2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфиноксид (ТРО). Данные соединения поглощают свет в длинноволновой УФ-области (380-393 нм). Первоначально они вызывают пожелтение, но при дальнейшей экспозиции происходит обесцвечивание за счет дальнейшего распада с образованием вторичных радикалов.

Свойства важнейших фотоинициаторов приведены в таблице 1.

Для обеспечения полного отверждения (поверхностного и объемного) целесообразно использовать смеси фотоинициаторов. Один компонент смеси – инициатор, имеющий максимумы поглощения в коротковолновой области, который обеспечивает в большей степени поверхностное отверждение. Второй компонент смеси – инициатор, имеющий максимумы поглощения в длинноволновой области, обеспечивающий объемное отверждение. Так, наиболее доступными являются 2-гидрокси-2-метилпропиофенон (ГМП), обеспечивающий поверхностное отверждение и 2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфиноксид (ТРО), обеспечивающий объемное отверждение. Соотношение фотоинициаторов может изменяться от 1 : 1 до 1 : 4 (ГМП : ТРО), причем с увеличением доли ТРО до определенного количества можно достичь лучшего объемного отверждения. Вместе с тем, повышение доли ТРО приводит к пожелтению отвержденного продукта. Концентрация иницирующей системы в целом должна быть 0,5- 3% и, зависит от пигментирования.

Таблица 10.3

Свойства важнейших фотоинициаторов.

Торговая марка	Структурная формула и химическое название	Основные линии поглощения, нм
Esacure 1001M	(1[-(4-бензоилфенилсульфанил)фенил]2-метил-2-(4-метилфенилсульфонил) - 1-пропанон) 	220-260 280-400
Esacure KL 200	2-гидроксипропан-2-ил-1-фенил-1-пропанон 	265-280 320-335
Esacure KB-1	2,2-диметоксипропан-1-ил-1-фенил-1-пропанон 	255-335
Esacure TPO	2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфиноксид 	250-340 360-410
Esacure One	Бензофенон (дифенилметанон) 	250-350
Esacure ITH	2-изопропилтиоксантон 	250-380
Esacure KS300	1-гидроксициклогексилфенилметон 	230-300 320-340
Esacure EHA	этил-4-диметиламинобензоат 	290-340

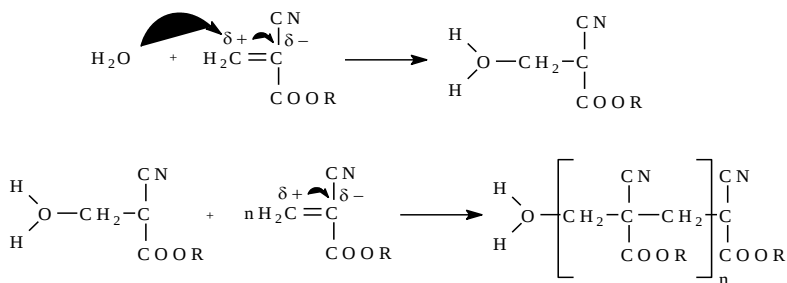
Фотополимеризуемые композиции используются для нанесения полимерных покрытий непрерывным способом на металл, дерево, керамику, световоды, в стоматологии для отверждения композиций зубных пломб. Особенно следует отметить применение фотополимеризации в фотолитографии, с помощью которой изготавливают большие интегральные схемы в микроэлектронике, а также печатные платы (матрицы) в современной технологии фотонабора, позволяющей исключить использование свинца.

Основное преимущество фотополимеризуемых композиций – возможность точного определения начала и завершения процесса через продолжительность воздействия света. Кроме того, скорость разложения инициатора практически не зависит от температуры, в то время как интенсивность облучения вносит решающий вклад.

Существенным недостатком фотополимеризуемых композиций является быстрое падение его эффективности с увеличением толщины облучаемого слоя вследствие поглощения излучения. По этой причине фотохимическое инициирование эффективно при возбуждении полимеризации в достаточно тонких слоях, порядка нескольких миллиметров.

Цианакрилатные клеевые композиции.

Цианакрилатные клеевые композиции представляют собой мономерные клеи на основе алкиловых эфиров цианакриловой кислоты. Отверждение цианакрилатных клеев происходит под действием слабых оснований, например воды. Для инициирования достаточно адсорбированной воды на поверхности склеиваемых деталей. Процессы, происходящие при отверждении можно описать схемой:



Цианоакрилаты полимеризуются в течение нескольких секунд под влиянием влаги, содержащейся в воздухе и на соединяемых поверхностях. Для достижения оптимальных условий важно работать с тонкими адгезионными слоями. Только в этом случае полимеризация начинается легко и протекает с наибольшей степенью превращения мономера. Ввиду очень высокой скорости отверждения, возможности склеивания цианакрилатами ограничены сравнительно небольшими площадями, обычно не превышающими 1 см^2 .

Цианакрилатные клеи по способу применения являются однокомпонентными. В их составе присутствуют только эфиры цианакриловой кислоты. Регулировка механических свойств осуществляется выбором соответствующих мономеров.

Наибольшее значение имеет этиловый эфир цианакриловой кислоты (этилцианакрилат). Клеи на его основе являются наиболее универ-

сальными. В отвержденном состоянии демонстрирует высокие механические свойства в сочетании с хорошей устойчивостью к старению и повышенной термостойкостью.

Бутиловый эфир цианакриловой кислоты дает соединения более прочные к ударным нагрузкам и напряжениям, а кроме того, является менее токсичным продуктом, чем этилцианакрилат.

Особым классом цианакрилатных мономеров являются алкоксиэтилцианакрилаты – этоксиэтилцианакрилат и метоксиэтилцианакрилат. Особенностью этих мономеров является слабый запах, отсутствие помутнения клеевого шва. Однако прочность швов на основе этих мономеров на 20-30% ниже, чем на алкилцианакрилатах.

10.2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Приборы: Весы, пластиковые стаканы (100 мл), стеклянные палочки, шпатели, секундомер, источник УФ-излучения.

Реактивы: олигомер Бис-ГМА, триэтиленгликольдиметакрилат (ТГМ-3), монометакриловый эфир этиленгликоля (ММЭГ), пероксид бензоила, N,N-диметиланилин, 2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфиноксид (ТРО), 2-гидрокси-2-метил-1-фенилпропан-1-ол, ацетон.

Выполнение работы

Опыт 1. Получение акрилового гидрогеля.

а) Приготовьте 20 г 75%-ного водного раствора ММЭГ, добавьте 0,3 мл триэаноламина. В 20 мл воды растворите 0,3 г пероксодисульфата калия. Прилейте раствор пероксодисульфата калия к раствору мономера. В течение 5-7 минут наблюдать образование гидрогеля. Отметьте точку помутнения раствора, точку гелеобразования. После остывания состава извлеките образец из стакана, оцените его механические свойства.

б) Приготовьте гидрогель по предыдущей рецептуре, используя для растворения пероксодисульфата калия вместо воды 10%-ный водный раствор поливинилового спирта.

Наблюдайте образование гидрогеля. Отметьте точку помутнения раствора, точку гелеобразования. После остывания состава извлеките образец из стакана, оцените его механические свойства. Напишите

схему процессов инициирования полимеризации под действием пероксодисульфата калия.

Опыт 2. Получение двухкомпонентного клеевого состава.

В стакане смешайте 14 г олигомера Бис-ГМА и 6 г ТГМ-3. Перемешивайте смесь стеклянной палочкой немного подогревая на водяной бане до образования однородной смеси. Полученную смесь разделите на 2 части. В одной части при небольшом нагревании (не выше 40°C) растворите 0,4 г Perkadox СН-50 (или 0,2 г пероксида бензоила). Ко второй части добавьте 0,02 г N,N-диметиланилина, перемешайте.

Внимание! Запрещено смешивать пероксид бензоила с N,N-диметиланилином непосредственно! Возможен взрыв!

Быстро соедините обе части и перемешайте в течение не более 30 с.

Наблюдайте за процессом отверждения. Отметьте время начала тепловыделения, точку гелеобразования и точку начала экзотермы. Отметьте состояние поверхности отвержденного продукта после охлаждения. Объясните наличие на поверхности липкого слоя. Напишите схему реакции инициирования распада пероксида бензоила по действием N,N-диметиланилина

Опыт 3. Приготовление фотоотверждаемой композиции.

В стакане смешайте 14 г олигомера Бис-ГМА и 6 г ТГМ-3. Перемешивайте смесь стеклянной палочкой, немного подогревая на водяной бане до образования однородной смеси. К полученной смеси, избегая попадания прямого солнечного света, добавьте 0,1 г 2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфиноксида перемешивайте до полного растворения. Затем добавьте 0,1 г 2-гидрокси-2-метил-1-фенилпропан-1-ол, перемешайте.

Каплю полученного состава нанесите на стекло. Поместите образец на стекле под источнику УФ-излучения с длиной волны 360-380 нм, время экспонирования 30 с.

Обезжирьте поверхность стекла и конец стеклянной палочки ацетоном. Нанесите каплю состава на поверхность стекла, коснитесь капли концом стеклянной палочки и облучите состав УФ-излучением. Оцените адгезионные свойства состава.

10.3. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Раскройте особенности молекулярной структуры акриловых связующих.
2. Каков механизм полимеризации эпоксидных связующих?
3. Укажите основные иницирующие системы полимеризации акриловых связующих.
4. Сравните однокомпонентные и двухкомпонентные акриловые системы.
5. Укажите назначение основных групп компонентов акриловых связующих.
6. Назовите преимущества и недостатки фотополимеризуемых акриловых композиций.
7. Проанализируйте области применения составов на основе акриловых связующих. Назовите основные ограничивающие факторы.

Приложение 1. Схема идентификации полимеров.

Поведение в пламени Цвет пламени	Загораются с трудом и мгновенно гаснут вне пламени			Загораются в пламени и угасают вне его					
	ПТФЭ								
Желтое		ФФС							
Желтоватое			МФС						
Желтое				ЭС					
Желтое с зеленой каймой					ПВХ				
Желтовато-оранжевое						ПФО			
Желтое с зеленой каймой							СКХ		
Оранжевое, желтое								ПК	
Желтое									АЦЭ
Голубое с желтой верхушкой									
Голубое, сиреневатое с желтой верхушкой									
Оранжевое, желтое									
Голубое с желт. краями, оранжево-желтое									
Синее с белой верхушкой									
Голубое с желтой каймой									
Желтое, светящееся									
Синеватое, с желтыми краями, светящееся									
Цвет пламени Запах продуктов сгорания	Резкий (фтороводород)	Фенола и формальдегида	Аммиака и формальдегида	Острый запах амина, жженой кости	Резкий (хлороводород)	Фенола	Жженой резины	Фенола	Уксусной кислоты

Загораются в пламени и продолжают гореть самостоятельно вне пламени								Поведение в пламени
								Особенности горения
								Оплавляется и съезживается
								Не плавится, обугливается и растрескивается
								Коптит, постепенно угасает
								Воспламеняется с трудом, коптит, при угасании белый дым
								Трудно загорается, дымит
								Воспламеняется трудно, горит медленно, беспокойно с черным дымом
								Горит медленно с плавлением, в остатке черный шарик
ПЭ								Легко воспламеняется, горит быстро, обычно без копоти, плавится, образует капли
	ПП							Легко воспламеняется, горит медленно, обычно без копоти, плавится, образует капли и нити
		ПС						Вспыхивает, горит быстро, сильно коптит, образует много сажи, плавится, капает
			АБС					Вспыхивает, горит быстро, сильно коптит, образует много сажи, плавится
				ПММА				Горит легко, быстро, с характерным треском, немного коптит
					ПА			Загорается трудно, горит медленно, без сажи, дым бел., может вспен. и течь нитью
						ПЭТ		Горит быстро с искрами, слегка коптит, образует капли в виде черных пластинок
							ПУ	Горит быстро, течет каплями
Горящего парафина (потушенной свечи)	Резкий, кислотный, напоминает диз. топливо	Сладковаты, цветочный	Резкий, горячей резины и стирола	Сильный, цветочно-плодовый	Горелой шерсти, жженого рога	Сладковатый	Острый	Особенности горения
								Запах продуктов сгорания

Приложение 2. Вискозиметрические константы некоторых полимеров.

Полимер	Растворитель	Температура, °C	$K \cdot 10^{-4}$	α
Каучук натуральный	Толуол	25	5,02	0,67
Каучук СКИ	Толуол	30	1,9	0,74 5
Гуттаперча	Бензол	25	3,55	0,71
Каучук СКБ	Бензол	25	2,7	0,72 5
Каучук СКД	Бензол	25	4,14	0,70
Полихлоропрен	Бензол	25	1,5 5	0,72
Полистирол	Толуол	25	1,70	0,69
	Бензол	20	1,23	0,72
	Бензол	25	2,70	0,66
	Хлороформ	25	0,716	0,76
Поливинилхлорид	Циклогексанон	20	0,143	1,0
	Циклогексанон	25	0,11	1,0
Полиметилметакрилат	Ацетон	20	4,52	0,62
	Ацетон	30	14,7	0,52
	Бензол	25	0,468	0,77
	Бензол	35	1,282	0,71
	Хлороформ	20	0,6	0,79
Полибутилакрилат	Ацетон	25	0,72	0,75
Полибутилметакрилат	Метилэтилкетон	23	0,16	0,81
Полиэтилен	Декалин	70	6,80	0,68
	Декалин	135	4,60	0,73
	Ксилол	105	1,76	0,83
Полипропилен	Декалин	135	1,58	0,77
Полиакриламид	Вода	25	0,63	0,80
Полиакрилонитрил	ДМФА	25	3,92	0,75
Поливинилацетат	Ацетон	20	0,99	0,75

	Бензол	30	5,63	0,62
Поливиниловый спирт	Вода	25	3,00	0,50
Полиформальдегид	ДМФА	150	4,40	0,66
Полиэтиленоксид	Вода	30	1,25	0,78
Ацетат целлюлозы	Ацетон	25	0,19	1,03

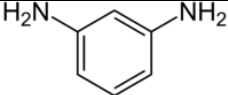
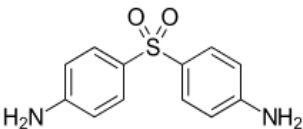
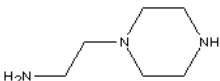
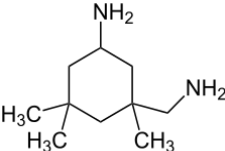
Приложение 3. Важнейшие типы эпоксидных диановых смол.

Марка смолы	Содержание эпоксигрупп, %	$t_{пл}, ^\circ C$	Молекулярная масса	Степень поликонденсации
ЭД-22	22,1 – 23,5	- 10 (жидкая)	360 – 390	0,09 – 0,18
ЭД-20	19,0 – 22,0		360 – 430	0,18 – 0,31
ЭД-16	16 – 18	0 (вязкая)	480 – 540	0,49 – 0,68
ЭД-10	10 – 13	10 (высоковязкая)	660 – 860	0,68 – 0,96
ЭД-8	8 – 10	50 (твердая)	860 – 1080	1,13 – 1,80
		70 (хрупкая)		1,80 – 2,51

Приложение 4. Некоторые свойства эпоксидных смол.

Марка смолы	Эпоксидное число	Функциональность	Эпоксидный эквивалент (EEW)	Вязкость при $25^\circ C$, $мПа \cdot с$
ЭД-22	22,1–23,5	2	195	8000 – 13000
ЭД-20	19,0–22,0	2	189	13000 -28000
ЭД-16	16–18	2	268	–
ЭД-10	10–13	2	430	–
ЭД-8	8–10	2	538	–
Лапрпоксид 702	7,5-10,5	2	430	70 – 120
Лапроксид 703	13-16,5	3	269	90 – 160
ДЭГ-1	24 – 26	2	165	70
Cardura E10P	16 – 18	1	240	7,13

Приложение 5. Важнейшие представители аминов, используемых в качестве отвердителей эпоксидных смол

Алифатические амины	
Диэтилентетрамин (ДЭТА)	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$
Триэтилентетрамин (ТЭТА)	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$
Смесь аминов ХТ-489	
Полиэтиленполиамин (ПЭПА)	$\text{H}_2\text{N}[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}-]_n\text{H}$
Ароматические амины	
м-фенилендиамин (МФДА)	
Диаминодифенилсульфон (ДДС)	
Циклоалифатические амины	
N-Аминоэтилпиперазин (АЭП)	
Изофорондиамин (ИФД)	

Приложение 6. Свойства некоторых отвердителей.

	ПЭПА	ДЭТА	ТЭТА	АЭП	ХТ-489	ПО-300	ИФД
Аминное число, мг КОН/г	1250	1626	1443	1306	600	280- 310	
Амин- ный эк- вива- лентный вес, г/моль- экв	28	20,6	24,4	42,8	40,7	120- 200	42,6
Стехио- метриче- ский ко- эффици- ент	0,6-0,75	0,48	0,57	1	0,95	3,8	0,99
Количе- ство отверди- теля г на 100 г смолы ЭД-20	12-14 (13,7)	8-10	9-11	21	20	60-100	20,8
Время гелеоб- разова- ния	50-60	60	60	20	15	360	120

Приложение 7. Механические свойства отвержденных продуктов при использовании некоторых отвердителей

<i>Отвердитель</i>	ПЭПА	ТЭТА		ДЭТА	
<i>Эпоксидная смола</i>	ЭД-20	ЭД-20	ЭД-22	ЭД-20	ЭД-22
Теплостойкость по Мартенсу, °С	95	111	-	-	-
Теплостойкость по Вика, °С	105	113	113	100	100
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	50	88	86	67	68
Разрушающее напряжение при сжатии, МПа	113	113	115	108	110
Разрушающее напряжение при статическом изгибе, МПа	115	130	132	115	117
Ударная вязкость, кгс см/см ²	11	20	20	21	20
Относительное удлинение, %	2	3	4,4	4,5	2,7
Водопоглощение, % от массы	0,069	0,108	-	0,052	-

ЛИТЕРАТУРА

1. Семчиков, Ю.Д. Введение в химию полимеров [Электронный ресурс] : учеб. пособие / Ю.Д. Семчиков, С.Ф. Жильцов, С.Д. Зайцев.— Санкт-Петербург : Лань, 2014. — 224 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/4036>.
2. Кулезнев, В.Н. Химия и физика полимеров [Электронный ресурс] : учеб. пособие / В.Н. Кулезнев, В.А. Шершнев. — Санкт-Петербург : Лань, 2014. — 368 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/51931>.
3. Высокомолекулярные соединения [Текст]: учебник для ВУ-Зов/Ю.Д. Семчиков. –5-е изд., стер.- М.: Академия ИЦ, 2010. – 368 с.
4. Производство изделий из полимерных материалов [Текст]: учеб. пособие/В.К. Крыжановский, М.Л. Кербер, В.В. Бурлов, А.Д. Паниматченко. – СПб.: Профессия, 2008. – 464 с.
5. Сутягин, В.М. Общая химическая технология полимеров [Электронный ресурс] : учеб. пособие / В.М. Сутягин, А.А. Ляпков. — Санкт-Петербург : Лань, 2018. — 208 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/99211>.
6. Сутягин, В.М. Основы проектирования и оборудование производств полимеров: [Электронный ресурс] : учеб. пособие / В.М. Сутягин, А.А. Ляпков, В.Г. Бондалетов. — Электрон. дан. — Санкт-Петербург : Лань, 2018. — 464 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/99213>.
7. Шах. В. Справочное руководство по испытаниям пластмасс и анализу причин их разрушения [Текст]: справочник./В. Шах под ред. А.Я. Малкина; пер. с англ.- 3-е изд. – СПб.: Научные основы и технологии, 2009. – 732 с.: ил.
8. Двучичанская, Н.Н. Композиционные материалы. Физико-химические свойства [Электронный ресурс] : учебное пособие / Н.Н. Двучичанская, Л.Е. Слынько, В.Б. Пясецкий.— Москва : МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2008. — 48 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/58545>
9. Иржак, В.И. Структурная кинетика формирования полимеров [Электронный ресурс] : учеб. пособие — Санкт-Петербург : Лань, 2015. — 448 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/56604>.