

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ  
КАФЕДРА «ТЕХНОЛОГИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ  
И ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ»

# ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛИМЕРОВ

Часть I. Поликонденсационные полимеры

*Методические указания  
к лабораторным работам*



Волгоград  
2015

УДК 678(075) + 678.6(075)

Рецензент

канд. хим. наук доцент *Т. В. Хохлова*

Печатается по решению редакционно-издательского совета  
Волгоградского государственного технического университета

**Лабораторный** практикум по химической технологии полимеров:  
Часть I. Поликонденсационные полимеры : метод. указания / сост.  
Т. П. Алейникова, И. А. Хардина; О. И. Тужиков; ВолгГТУ. – Волго-  
град, 2015. – 28 с.

В методических указаниях описаны лабораторные работы по синтезу поликонденсационных полимеров.

Предназначены для студентов, обучающихся по направлению бакалавриата 18.03.01 «Химическая технология» по профилю подготовки «Технология и переработка полимеров» и направлению магистратуры 18.04.01 «Химическая технология» по программам «Химическая технология высокомолекулярных соединений» и «Химическая технология полимерных материалов».

© Волгоградский государственный  
технический университет, 2015

© Т. П. Алейникова, И. А. Хардина,  
О. И. Тужиков, 2015

Учебное издание

Составители

Тамара Петровна **Алейникова**  
Ирина Александровна **Хардина**  
Олег Иванович **Тужиков**

## **ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛИМЕРОВ**

### **Часть I. Поликонденсационные полимеры**

*Методические указания к лабораторным работам*

Темплан 2015 г. (учебно-методическая литература). Поз. № 18.

Подписано в печать 18.12.15 г. Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная.

Гарнитура Times. Печать офсетная. Усл.-печ. л. 1,63.

Тираж 10 экз. Заказ .

Волгоградский государственный технический университет.

400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, корп. 1.

Отпечатано в типографии ИУНЛ ВолгГТУ

400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, корп. 7.

## ВВЕДЕНИЕ

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

Полимеры структурно отличаются от низкомолекулярных соединений. Макромолекулы полимеров состоят из многократно повторяющихся элементарных звеньев, соединенных между собой химическими связями, и имеют продольные размеры, значительно превышающие поперечные. Процесс образования макромолекул имеет статистический характер. Вследствие этого полимер является смесью макромолекул разной длины и структуры и может быть охарактеризован параметрами распределения этой смеси, которые зависят от условий его синтеза. Эти особенности полимеров обуславливают их специфические физико-химические и физико-технические свойства и технологию синтеза. Основными методами синтеза полимеров из мономеров являются процессы полимеризации и поликонденсации.

Целью лабораторного практикума по химической технологии полимеров является закрепление теоретических знаний студентов и приобретение практических навыков проведения экспериментальных исследований химических процессов. В первой части практикума описаны методики получения поликонденсационных полимеров. Описаниям синтезов полимеров предшествуют краткие теоретические введения. Указываются условия и методики проведения опытов и анализов полученных полимеров, приведены контрольные вопросы и перечень литературных источников по технологии и химии изучаемых веществ.

Во время работы в лаборатории студент должен вести журнал, в котором следует подробно описывать ход эксперимента и полученные результаты, на основании которых проводятся расчеты материальных балансов, дается оценка свойств полученных продуктов. В лабораторном практикуме приведены меры безопасности, которые необходимо соблюдать при выполнении работ.

## *Лабораторная работа № 1*

### СИНТЕЗ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

**Цель работы:** изучение теоретических основ синтеза эпоксидных олигомеров (смола) поликонденсацией эпихлоргидрина с многоатомными фенолами.

**Задачи:**

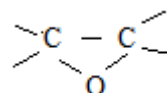
- анализ физико-химических превращений, включая побочные реакции;
- подготовка и проведение эксперимента;
- определение содержания эпоксидных групп в олигомере;
- проведение расчетов молекулярной массы и степени поликонденсации полученной смолы;
- по полученным экспериментальным данным составить таблицу материального баланса процесса.

**Студент должен:**

- знать теоретические основы синтеза эпоксидных олигомеров, влияние технологических параметров на его эффективность;
- овладеть навыками проведения эксперимента, количественного определения эпоксидных групп, расчета молекулярной массы и степени поликонденсации.

#### Получение эпоксидных смол

Эпоксидные смолы представляют собой олигомеры (полимеры), содержащие в макромолекуле эпоксидную группу:

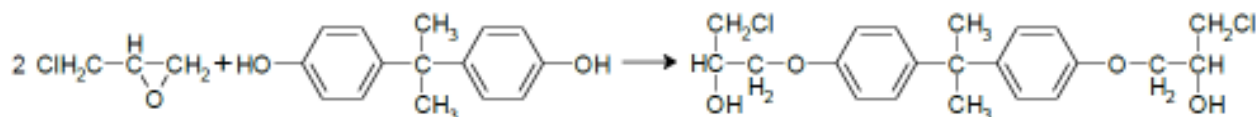


Эпоксидный цикл представляет собой почти правильный треугольник со значительно деформированными валентными углами. За счет сильного искажения валентных углов возникает напряжение в циклах и внутренний электронный дефицит, приводящий к делокализации электронной пары атома кислорода, что обуславливает высокую реакционную способность эпоксидной группы.

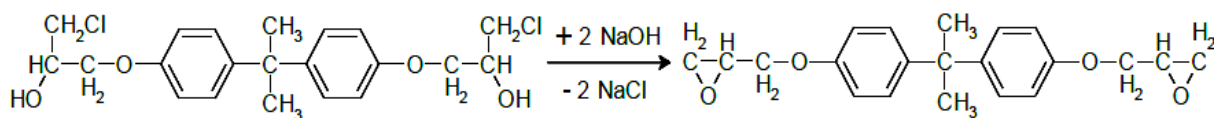
Наиболее распространены марки эпоксидно-диановых смол: ЭД-16, ЭД-20, ЭД-22. Они представляют собой растворимые и плавкие реакционно-способные олигомерные продукты на основе эпихлоргидрина и дифенилолпропана, которые можно перевести в нерастворимое и неплавкое состояние действием отвердителей. Эти смолы применяются в электротехнической, радиоэлектронной и космической промышленности, авиа-, судо-, машино-

строении, в строительстве, в производстве композиционных материалов, клеев, компаундов, герметиков, связующих и т. д.

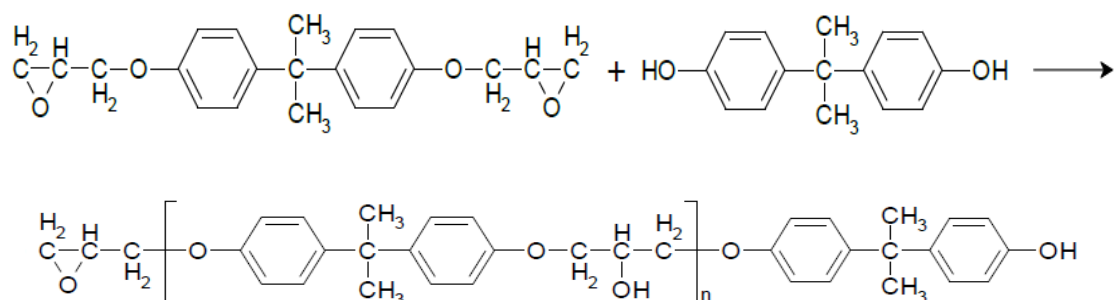
Для получения эпоксидных полимеров в промышленности используют методы поликонденсации, (со)полимеризации и полимераналогичных превращений. Метод поликонденсации заключается во взаимодействии протонодонорных соединений – многоатомных фенолов, спиртов, аминов, кислот – с эпихлоргидрином:



с последующей регенерацией эпоксидной группы в щелочной среде в результате дегидрохлорирования:



В дальнейшем образовавшийся продукт конденсации может реагировать с избытком дифенилолпропана, образуя эпоксидный олигомер:



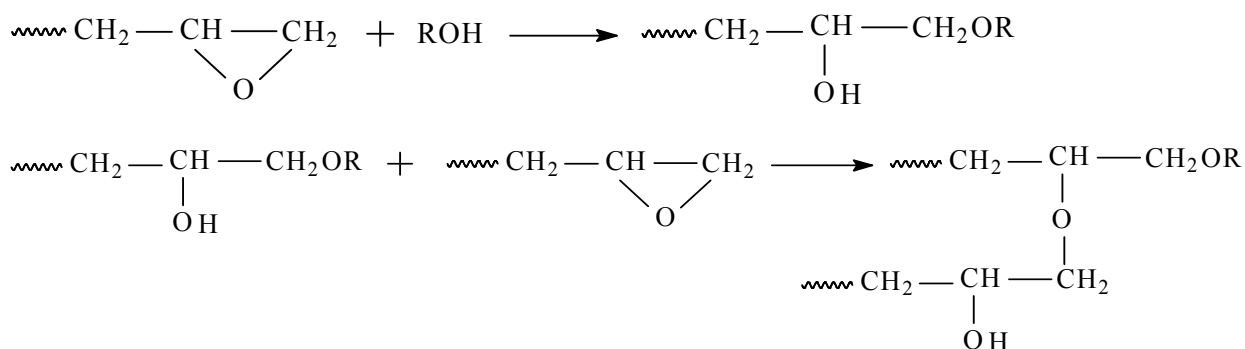
где  $n = 2 - 7$ .

Методом (со)полимеризации непредельных мономеров, содержащих эпоксидные группы (глицидилметакрилат, аллилглицидиловый эфир), получают высокомолекулярные эпоксидные полимеры. Методом полимераналогичных превращений действием надкислот на полимеры с ненасыщенными связями получают эпоксидированные полимеры. Эпоксидированием новолачных и резольных формальдегидных смол в промышленности получают эпоксиднофенолформальдегидные смолы.

Одним из важнейших свойств эпоксидных смол является способность к быстрому переходу из жидкого, вязкого термопластичного состояния в терморезистивное, т.е. способность отверждаться в результате превращений реакционноспособных эпоксидных групп. Отвержденная эпоксидная смола может представлять собой гомополимер, состоящий из макромолекул эпоксидной смолы, связанных друг с другом через реакционные центры, или гетерополимер, состоящий из макромолекул смолы, связанных друг с другом

через реакционные группы отвердителя. В качестве отвердителей используют спирты, амины, карбоновые кислоты, их ангидриды и др., при взаимодействии которых с эпоксидными группами смолы образуются пространственные гетерополимеры. Возможно и самоотверждение при взаимодействии функциональных групп смолы (эпоксидные, аминоальдегидные, фенолоальдегидные, полиамидные и др.) с образованием поперечных связей.

Например, при отверждении спиртами могут образоваться вторичные или первичные гидроксильные группы, способные взаимодействовать с эпоксидными группами макромолекул смолы с образованием сшитых структур:



В зависимости от природы отвердителя процесс отверждения может протекать при температурах от комнатной до 200°C при действии спиртов, активность которых убывает в ряду: фенолы > первичные спирты > вторичные спирты > третичные спирты.

### Реактивы и оборудование

#### Реактивы:

Гидрохинон ( $\rho = 1,358 \text{ г/см}^3$ ,  $M=110$ ,  
т.пл.=169–171°C)

Резорцин ( $\rho = 0,877 \text{ г/см}^3$ ,  $M=110$ ,  
т.пл.=110°C)

Эпихлоргидрин ( $\rho = 1,1801 \text{ г/см}^3$ ,  $M=92,5$ ,  
т.кип.=117°C)

Гидроксид натрия,  $M=40$

Толуол ( $\rho = 0,8669 \text{ г/см}^3$ ,  $M=92$ ,  
т.кип.=110,6°C).

#### Оборудование:

Установка для получения эпоксидной смолы (рис. 1):

–трехгорлый реактор

–стеклянная мешалка с затвором

–термометр со шлифом от 0 до 150°C

–обратный холодильник

–капельная воронка.

Водяная баня

Электрическая плитка

Универсальный лабораторный регулятор температуры «УРТЛ»

Коническая воронка

Мерный цилиндр на 50 мл

Стакан химический на 150 мл

Весы лабораторные ВК-600

Сушильный шкаф

Устройство для сушки посуды

ПЭ-2010

Аквадистиллятор АДЭ-5.

## Проведение опыта

Для синтеза используют гидрохинон или резорцин, эпихлоргидрин и едкий натр в мольном соотношении 1:2–2,5:2–2,5 соответственно. Щелочь используют в виде 25%-ного водного раствора.

В реактор загружают смесь гидрохинона или резорцина, эпихлоргидрина и перемешивают до однородной суспензии. Затем смесь нагревают на водяной бане до 60–65°C и при перемешивании постепенно добавляют половину расчетного количества раствора щелочи. Поликонденсацию проводят в течение 1 ч. После этого добавляют половину оставшегося количества щелочи и ведут процесс при 65–70°C в течение 1,5 ч. Затем добавляют оставшее количество щелочи и выдерживают реакционную массу при 75°C еще 1 ч.

По окончании реакции смолу отделяют от водного слоя и промывают горячей водой (70–80°C) при перемешивании в течение 10 минут. После отстаивания воду сливают и смолу промывают до нейтральной реакции промывных вод по фенолфталеину. Если полученная смола имеет высокую вязкость, необходимо после отделения водного слоя растворить смолу в толуоле и промыть водой толуольный раствор смолы. Тoluол отгоняют под вакуумом, смолу переносят в фарфоровый стакан и сушат при 110°C в сушильном шкафу.

Высушенную смолу взвешивают, определяют содержание эпоксидных групп и рассчитывают молекулярную массу и степень поликонденсации. Результаты эксперимента вносят в табл. 1.

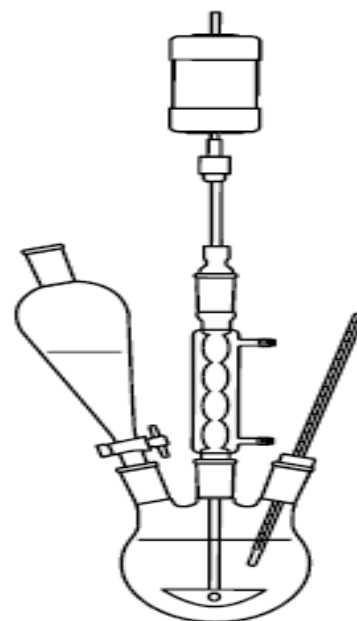


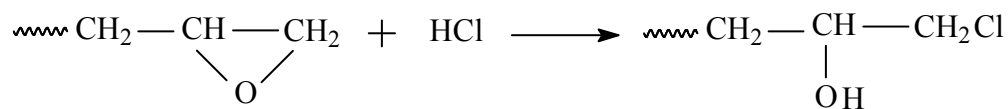
Рисунок 1– Установка для получения эпоксидной смолы

Таблица 1 – Результаты эксперимента

Загрузка, г				Выход смолы		Характеристика смолы			
Гидрохинон или резорцин	Эпихлоргидрин	NaOH	Вода	г	%	Содержание эпоксидных групп, %	Молекулярная масса	Степень поликонденсации	Количество отвердителя, г

## Определение содержания эпоксидных групп в смоле

Сущность анализа состоит во взаимодействии эпоксидных групп смолы с хлористоводородной кислотой с раскрытием эпоксидного цикла:



### Реактивы и оборудование:

0,1 н спиртовой или водный раствор КОН	пипетка на 20 мл
0,1 н водный раствор HCl	мерный цилиндр на 50 мл
1%-ный спиртовой раствор фенолфталеина	водяная баня
ацетон	бюретка на 50 мл
конические термостойкие колбы со шлифами на 250 мл – 3 шт.	весы аналитические Саух-220
обратные холодильники – 3 шт.	устройство для сушки посуды ПЭ-2010
	аквадистиллятор АДЭ-5.

### Ход анализа

В две конические колбы с притертыми пробками емкостью 250 мл помещают взвешенные с точностью до 0,0002 г навески смолы в количестве 0,1–0,3 г и растворяют в 5–15 мл ацетона. К полученным растворам добавляют точно по 20 мл 0,1 н. водного раствора HCl и кипятят с обратными холодильниками на водяной бане в течение 1 часа. Одновременно ставят холостой опыт в колбе без навески смолы. По истечении 1 часа титруют содержимое трех колб 0,1 н. водным или спиртовым раствором КОН в присутствии фенолфталеина.

Содержание эпоксидных групп  $X$  (%) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(a - b) \cdot k \cdot 0,0043 \cdot 100}{g}$$

где:  $a$  – количество 0,1 н. раствора КОН, израсходованное на титрование HCl в холостом опыте, мл;

$b$  – количество 0,1 н раствора КОН, израсходованное на титрование несвязанного HCl в анализируемой пробе, мл;

$k$  – поправочный коэффициент к титру 0,1 н раствора КОН;

0,0043 – количество эпоксидных групп, соответствующее 1 мл 0,1 н раствора КОН, г;

$g$  – навеска смолы, г.



## Определение молекулярной массы смолы по концевым группам

Так как каждая молекула полученного олигомера содержит две эпоксидные группы, то молекулярная масса  $M$  численно будет равна:

$$M = 2 \cdot 43 \cdot \frac{100}{X}$$

где  $X$  – содержание эпоксидных групп в %.

## Расчет количества отвердителя

Необходимое количество отвердителя рассчитывают, исходя из содержания эпоксидных групп в смоле. На одну эпоксидную группу требуется одна реакционная группа отвердителя. Количество отвердителя  $KO$  (г) рассчитывают по формуле:

$$KO = \frac{Mo \cdot g \cdot X}{n \cdot 43 \cdot 100},$$

где:  $Mo$  – молекулярная масса отвердителя

$n$  – количество реакционных групп в отвердителе

$X$  – содержание эпоксидных групп в смоле, %

$g$  – навеска смолы, г

43 – молекулярная масса эпоксидной группы.

Отверждение проводят смешением рассчитанных количеств смолы и отвердителя с последующим выдерживанием смеси при температуре, оптимальной для данной пары смола–отвердитель. Отверждение можно проводить в фарфоровых тиглях или стеклянных пробирках.

## Задание

- 1) Рассчитать количество исходных реагентов в соответствии с заданием преподавателя. Получить эпоксидную смолу.
- 2) Написать схемы протекающих в процессе поликонденсации реакций.
- 3) Определить выход смолы.
- 4) Определить содержание эпоксидных групп в полученной смоле.
- 5) Рассчитать молекулярную массу, степень поликонденсации полученной смолы и количество отвердителя в соответствии с заданием преподавателя.
- 6) Написать реакции отверждения олигомера заданным отвердителем.
- 7) Результаты экспериментов оформить в виде таблицы.

## Меры безопасности при выполнении работы

Эпихлоргидрин и эпоксидные смолы в неотвержденном состоянии являются токсичными и огнеопасными соединениями. Работа с ними требует большой осторожности. Запрещается одновременное проведение работ с от-

крытым огнем. Пары эпихлоргидрина при вдыхании вызывают тошноту, головокружение и слезотечение. Эпоксидные смолы и эпихлоргидрин при попадании на кожу и длительном контакте вызывают дерматиты. Все работы с эпихлоргидрином необходимо проводить в резиновых перчатках. Установка для получения смолы должна находиться в вытяжном шкафу. Попавшие на кожу эпоксидные смолы или эпихлоргидрин следует сразу же удалить сухим ватным тампоном, тщательно промыть загрязненный участок кожи теплой водой с мылом, а затем протереть спиртом.

### **Контрольные вопросы**

1. Методы получения эпоксидных смол.
2. Химизм реакции поликонденсации эпихлоргидрина с многоатомными фенолами.
3. Физические и химические свойства эпоксидных смол.
4. Химизм отверждения эпоксидных олигомеров спиртами, аминами, карбоновыми кислотами.
5. Полимерные композиционные материалы с использованием эпоксидных олигомеров.

### ***Лабораторная работа № 2***

## **СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ПОЛИЭФИРОВ**

***Цель работы:*** изучение теоретических основ синтеза сложных полиэфиров поликонденсацией дикарбоновых кислот с полифункциональными спиртами.

#### ***Задачи:***

- анализ физико-химических превращений, включая побочные реакции;
- подготовка и проведение эксперимента;
- определение кислотного числа полиэфира;
- проведение расчетов молекулярной массы и степени поликонденсации полученного полиэфира;
- по полученным экспериментальным данным составить таблицу материального баланса процесса.

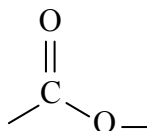
#### ***Студент должен:***

- знать теоретические основы синтеза полиэфиров, влияние технологических параметров на его эффективность;

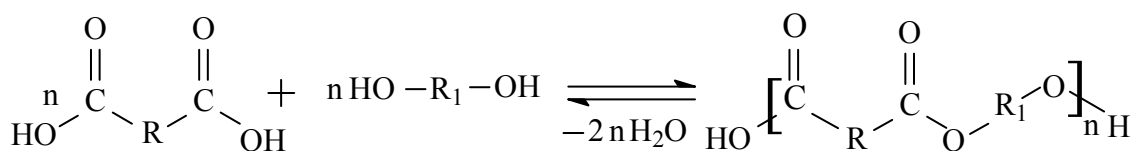
- овладеть навыками проведения эксперимента, количественного определения кислотного числа полиэфира, расчета молекулярной массы и степени поликонденсации.

### Получение сложных полиэфиров

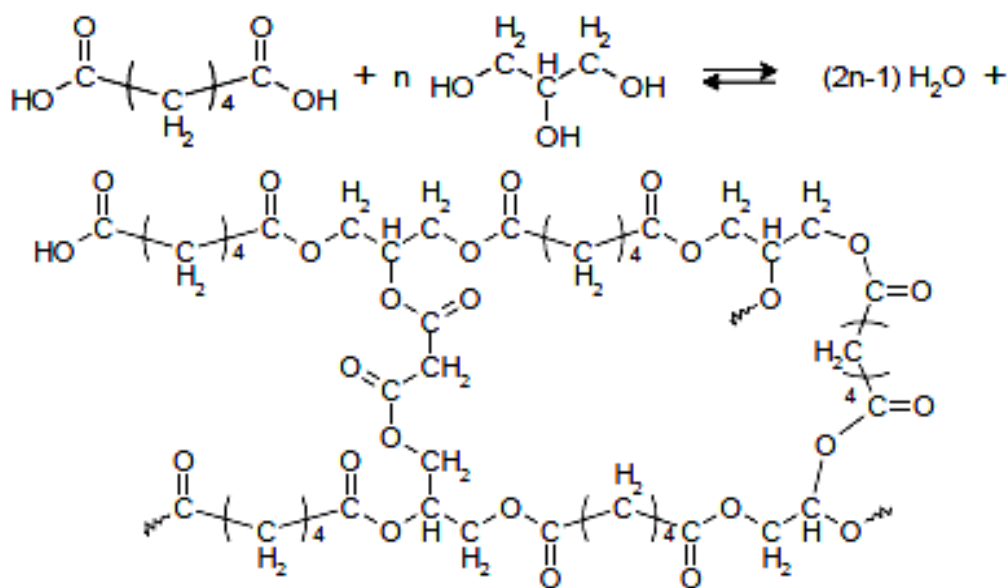
Полиэфиры представляют собой полимеры, содержащие в основной цепи сложноэфирную группировку:



Сложные полиэфиры могут быть получены в результате равновесной (обратимой) поликонденсации ди- или полифункциональных карбоновых кислот с ди- или полифункциональными спиртами:



В качестве карбоксилсодержащего сырья могут использоваться ангидриды, хлорангидриды дикарбоновых кислот, низкомолекулярные сложные эфиры карбоновых кислот. Если оба мономера бифункциональны, то в результате поликонденсации образуется полиэфир линейного строения. Если хотя бы один из мономеров имеет функциональность выше двух, то образуется полиэфир разветвленного строения, способный в определенных условиях к отверждению с образованием сетчатой структуры, например, полиэфир из адипиновой кислоты и глицерина:



Зависимость между средней функциональностью мономеров и степенью завершенности процесса поликонденсации определяется выражением:

$$P = \frac{2}{\bar{f}},$$

где:  $P$  – степень завершенности процесса;

$\bar{f}$  – средняя функциональность исходного сырья.

Средняя функциональность смеси мономеров равна:

$$\bar{f} = \frac{\sum_i (n_i f_i)}{\sum_i (n_i)},$$

где:  $n_i$  – число молей каждого мономера;

$f_i$  – число функциональных групп в каждом мономере.

При взаимодействии эквимольных количеств глицерина (2 моля) и адипиновой кислоты (3 моля) средняя функциональность смеси мономеров равна:

$$\bar{f} = \frac{2 \cdot 3 + 3 \cdot 2}{3 + 2} = 2,4$$

тогда

$$P = \frac{2}{2,4} = 0,83$$

Это значит, что процесс поликонденсации глицерина с адипиновой кислотой нельзя довести до полной завершенности, т. к. прежде начинается структурирование.

Средняя степень поликонденсации линейных полимеров, полученных из эквимолекулярных количеств компонентов, может быть выражена через степень завершенности реакции поликонденсации:

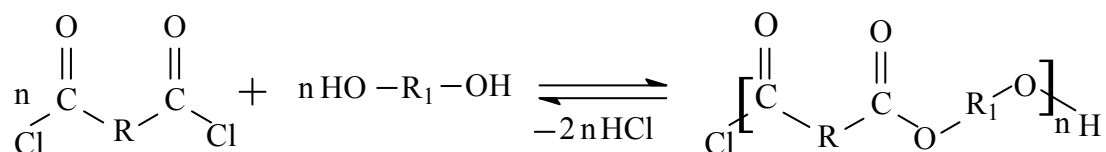
$$n = \frac{1}{1 - P}$$

При синтезе сложных полиэфиров необходимо стремиться к **эквимольному** соотношению реагентов. Избыток любого из мономеров приведет к более быстрому расходованию мономера, взятого в недостатке, что повлечет за собой остановку роста полимерной цепи и, как следствие, снижение молекулярной массы полимера. Кроме того, этот мономер способен участвовать в побочном процессе – деструкции полимера посредством ацидолиза (избыток карбоновой кислоты) или алкоголиза (избыток спирта). Поэтому в синтезе полиэфиров необходимо использовать мономеры высокой степени чистоты и при расчете загрузок учитывать их содержание в исходном сырье. Так как поликонденсация проводится при высоких температурах, возможно протекание процессов термической деструкции, окисления, способствующих разрушению или потемнению полиэфиров. Поэтому для предотвращения этих

процессов целесообразно проводить поликонденсацию при пониженном давлении в инертной среде (аргон, азот).

Вода или другой низкомолекулярный продукт, выделяющийся в процессе поликонденсации, способны вызывать обратный процесс, например, гидролиз полиэфира. Для сдвижения равновесия реакции в сторону образования полиэфира необходимо удалять низкомолекулярный продукт из реакционной зоны.

Полиэфиры можно получать в неравновесном процессе поликонденсации ди(поли)хлорангидридов карбоновых кислот со спиртами на границе раздела фаз в присутствии оснований для связывания образующегося хлористого водорода:



По мере протекания процесса поликонденсации кислотное число (*Kч*) реакционной смеси падает, а количество выделяющейся воды увеличивается. Определение *Kч* и изменение объема выделившейся воды позволяет контролировать процесс синтеза полиэфира. *Kч* определяют по стандартной методике титрованием навески реакционной массы спиртовым раствором щелочи, а количество выделившейся воды измеряют с помощью насадки Дина-Старка.

## Реактивы и оборудование

### Реактивы:

Адипиновая кислота ( $\rho = 1,1362 \text{ г/см}^3$ ,  $M = 146$ , т.пл. =  $151^\circ\text{C}$ )

Глицерин ( $\rho = 1,2604 \text{ г/см}^3$ ,  $M = 92$ , т.кип. =  $290^\circ\text{C}$ ).

### Оборудование:

Установка для получения полиэфира (рис. 2):	Стеклянная трубочка
–трехгорный реактор	Фарфоровый стакан
–стеклянная мешалка с затвором	Силиконовая баня
–термометр со шлифом от 0 до $350^\circ\text{C}$	Электрическая плитка
–обратный холодильник	Весы лабораторные ВК-600
–насадка Дина-Старка.	Сушильный шкаф
Коническая воронка	Устройство для сушки посуды
Мерный цилиндр на 50 мл	ПЭ-2010
Стакан химический на 150 мл	Аквадистиллятор АДЭ-5.

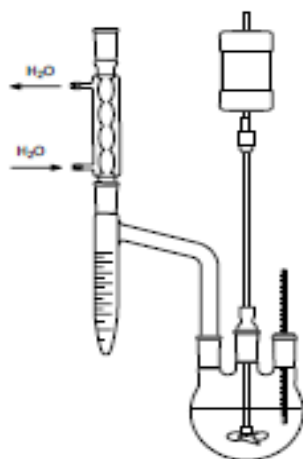


Рисунок 2–Установка для синтеза полиэфира

Перед синтезом необходимо рассчитать количество исходных реагентов в граммах на 0,1–0,2 моль глицерина в соответствии с заданной рецептурой (табл.2).

Таблица 2 – Рецептура получения полиэфиров

Номер рецепта	Компоненты, моль	
	Адипиновая кислота	Глицерин
1	1,2	1,0
2	1,3	1,0
3	1,4	1,0
4	1,5	1,0
5	1,6	1,0

## ПРОВЕДЕНИЕ ОПЫТА

В трехгорлый реактор, снабженный механической стеклянной мешалкой, термометром (должен быть погружен как минимум на 0,5 см в реакционную среду), обратным холодильником и насадкой Дина–Старка, загружают расчетное количество глицерина и адипиновой кислоты. Реактор нагревают в силиконовой бане до расплавления кислоты, затем включают мешалку, подают воду в холодильник и доводят температуру в реакторе до 160–175°C.

По достижении заданной температуры отбирают пробы стеклянной трубочкой через каждые 20 мин в течение 3 ч в предварительно взвешенные конические колбы для определения кислотного числа реакционной массы. Одновременно отмечают количество выделившейся воды в насадке Дина–Старка. Поликонденсацию проводят до начала гелеобразования ( $Kч = 140 - 160$  мг КОН/1г полиэфира). После окончания реакции горячую массу выливают в предварительно взвешенный фарфоровый стакан, охлаждают и взвешивают. Определяют выход полимера с учетом веса проб, конечное  $Kч$ , ко-

личество выделившейся воды. Строят кинетические кривые в координатах « $Kч$  – время реакции» и «количество выделившейся воды – время реакции».

### Определение кислотного числа полиэфира

Кислотным числом вещества называют количество едкого калия в миллиграммах, пошедшего на титрование 1 г свободных кислот, содержащихся в исследуемом продукте.

Теоретическое  $Kч_{теор}$  (начальное  $Kч$  исходной реакционной смеси) рассчитывают из соотношения компонентов смеси и их молекулярных масс:  $Kч_{теор} = \frac{2 \cdot 56,11 \cdot 1000}{M_{см}}$ , где  $M_{см}$  – суммарная молекулярная масса исходной смеси мономеров в соответствии с рецептурой.

#### Реактивы и оборудование:

0,1 н. спиртовой раствор КОН	стакан химический на 50 мл
ацетон	бюретка на 50 мл
1%-ный спиртовой раствор фенолфталеина	весы аналитические Саух-220
конические колбы на 100 мл – 10 шт.	устройство для сушки посуды ПЭ-2010
мерный цилиндр на 10 мл	аквадистиллятор АДЭ-5.

#### Ход анализа

Навески полиэфира по 0,1–0,3 г, взвешенные с точностью до 0,0002 г в двух конических колбах емкостью 100 мл, растворяют в 5–10 мл ацетона или спирто-бензольной смеси каждую и титруют 0,1 н спиртовым раствором КОН в присутствии фенолфталеина. Параллельно титруют холостую пробу (без навески анализируемого полиэфира). Расчет производят по формуле:

$$Kч = \frac{(a_2 - a_1) \cdot K \cdot 0,00561 \cdot 1000}{c},$$

где  $a_2, a_1$  – объем 0,1 н. раствора КОН, пошедший на титрование анализируемой и холостой проб, мл;

$K$  – поправочный коэффициент 0,1 н раствора КОН;

0,00561 – титр 0,1 н. раствора КОН, г/мл;

$c$  – навеска, г.

Сравнивая значения найденного и теоретического  $Kч$ , судят, о содержании полиэфира в полученном продукте и степени конверсии мономеров. Его значение может быть использовано для расчета молекулярной массы синтезированного полиэфира.

$$M_{нз} = \frac{56,11 \cdot 1000}{Kч}$$

Таблица 3– Результаты эксперимента

Загрузка, г (моль)		Выход смолы		Характеристика смолы		Степень поли- конден- сации	Количество выделив- шейся воды, г
Адипино- вая кислота	Гли- церин	г	% от глице- рина	$Kч$ , мг КОН/1г	Моле- куляр- ная мас- са		

### Задание

- 1) Рассчитать количество исходных реагентов в соответствии с заданием преподавателя. Получить полиэфирную смолу.
- 2) Написать схемы протекающих в процессе поликонденсации реакций.
- 3) Определить выход смолы в г и %.
- 4) Рассчитать  $Kч_{теор.}$
- 5) Определить  $Kч$  отобранных проб.
- 6) Построить кинетические кривые в координатах « $Kч$  – время реакции» и «количество выделившейся воды– время реакции».
- 7) Рассчитать молекулярную массу и степень поликонденсации полученной смолы.
- 8) Результаты экспериментов оформить в виде таблицы (табл. 3).

### Меры безопасности при выполнении работы

Адипиновая кислота – твердое горючее вещество, малотоксична. Пыль адипиновой кислоты вызывает раздражение верхних дыхательных путей. Работа с ней требует большой осторожности. Глицерин – горючее, нетоксичное вещество. Запрещается одновременное проведение работ с открытым огнем. При загорании необходимо применять средства пожаротушения: песок, тонкораспыленную воду, асбест, порошок и газовый огне-тушители.

Установка для получения смолы должна находиться в вытяжном шкафу. Попавшую на кожу полиэфирную смолу нужно сразу же снять сухим ватным тампоном, тщательно промыть загрязненный участок кожи теплой водой с мылом, а затем протереть спиртом.

### Контрольные вопросы

1. Методы получения сложных полиэфиров.
2. Химизм реакции поликонденсации адипиновой кислоты и глицерина.



3. Физические и химические свойства полиэфирных смол.
4. Технология получения поликонденсационных сложных полиэфиров.
5. Полимерные материалы с использованием полиэфирных смол.

### *Лабораторная работа № 3*

## СИНТЕЗ НОВОЛАЧНЫХ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

***Цель работы:** изучение теоретических основ синтеза новолачных фенолоформальдегидных смол поликонденсацией фенола с формальдегидом в присутствии кислотного катализатора.*

***Задачи:***

- изучение механизмов реакций поликонденсации фенола с формальдегидом при кислотном и щелочном катализе;
- подготовка и проведение эксперимента;
- по полученным экспериментальным данным составить таблицу материального баланса процесса;
- охарактеризовать полученный продукт.

***Студент должен:***

- знать теоретические основы синтеза фенолоформальдегидных новолачных и резольных смол, влияние технологических параметров на эффективность процесса их получения;
- овладеть навыками проведения эксперимента.

### **Получение фенолоформальдегидных смол**

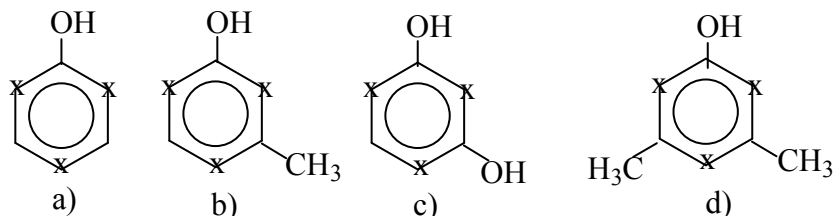
Важнейшей особенностью фенолоформальдегидных смол является их способность в сочетании с различными наполнителями образовывать композиционные материалы с широким диапазоном свойств. При конденсации фенола и его гомологов с альдегидами могут образовываться термопластичные и термореактивные смолы. Термопластичные фенолоальдегидные олигомеры называют новолачными (новолаками), термореактивные — резольными (резолами).

Основными факторами, определяющими строение и свойства фенолоальдегидных смол, являются:

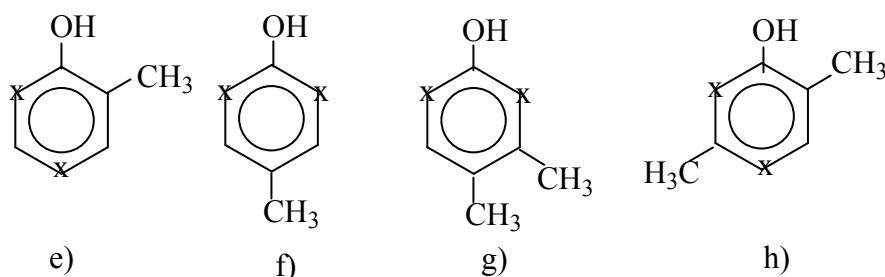
- 1) функциональность и реакционноспособность фенола и его гомологов,

- 2) мольное соотношение фенола и альдегида,
- 3) тип катализатора и pH реакционной среды,
- 4) продолжительность и температура реакции.

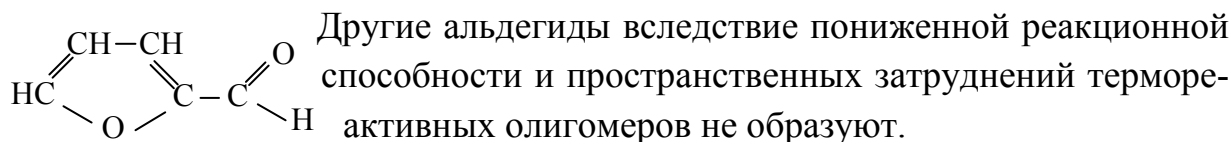
Трифункциональными являются: а) фенол, б) м-крезол, с) резорцин, д) 3,5-ксиленол:



К бифункциональным относятся фенолы с заместителями в *o*- и *p*-положениях: е) и ф) *o*- и *p*-крезолы, г) и h) 3,4- и 2,5-ксиленолы:



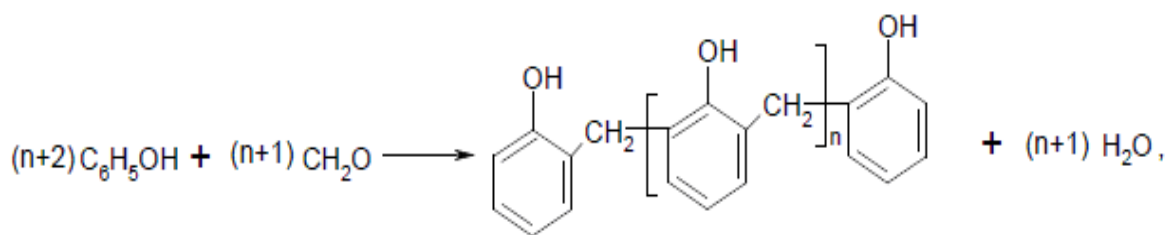
Из альдегидов термореактивные олигомеры с трифункциональными фенолами способны образовывать только формальдегид и фурфурол



При взаимодействии трифункциональных фенолов с формальдегидом **термопластичные новолачные олигомеры** образуются в следующих условиях:

- 1) при избытке фенола (соотношение фенол : формальдегид 1:0,78-0,86) в присутствии кислотных катализаторов;
- 2) при большом избытке формальдегида (соотношение фенол : формальдегид 1:2-2,5) в присутствии сильных кислот в качестве катализаторов; образующиеся олигомеры не отверждаются при нагревании, однако при добавлении к ним небольшого количества оснований быстро переходят в неплавкое и нерастворимое состояние.

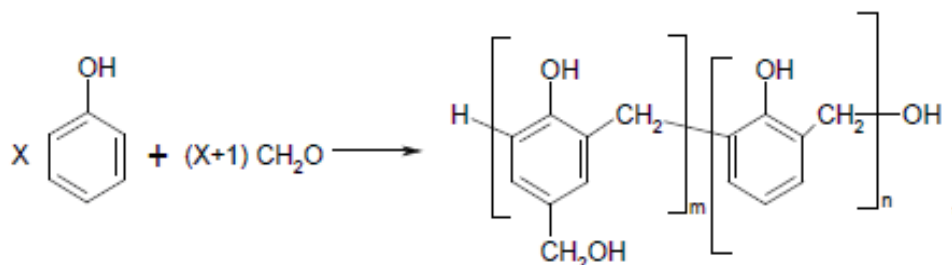
В общем виде образование новолачных смол можно представить следующей схемой:



где  $n = 4-8$ .

**Термореактивные резольные олигомеры** образуются в следующих условиях:

- 1) при избытке фенола в присутствии основных катализаторов;
- 2) при небольшом избытке формальдегида в присутствии основных катализаторов.



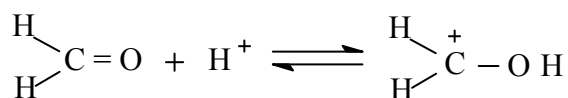
где  $X = m + n = 4 - 10$ ,  $n = 2 - 5$ .

Конденсация фенола с формальдегидом – совокупность последовательных и параллельных реакций: присоединение формальдегида к фенолу (гидроксиметилирование фенола) и конденсация образовавшихся метиллфенолов между собой.

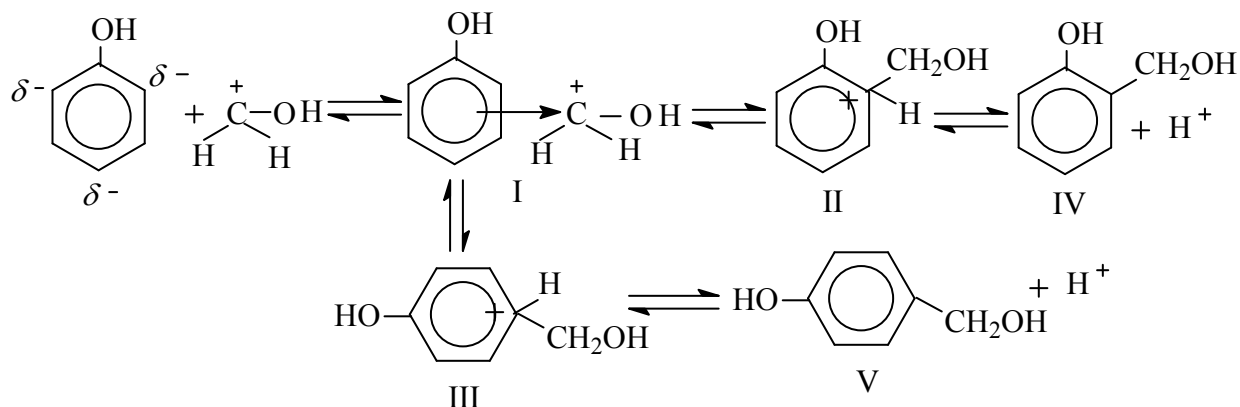
Фенольные гидроксилы, являясь заместителями первого рода, ориентируют присоединение молекул формальдегида преимущественно в *o*- и *n*-положения бензольного кольца. При гидроксиметилировании формальдегид присоединяется к фенолу в *o*- и *n*-положения, атомы углерода которых имеют повышенную электронную плотность. Число свободных реакционноспособных *o*- и *n*-положений в феноле определяет функциональность фенола и его гомологов при образовании продуктов поликонденсации.

Процесс поликонденсации фенолов с формальдегидом в отсутствие катализатора протекает с невысокой скоростью. Поэтому реакцию проводят при катализе протонными кислотами или основаниями. Могут использоваться в качестве катализатора соли металлов.

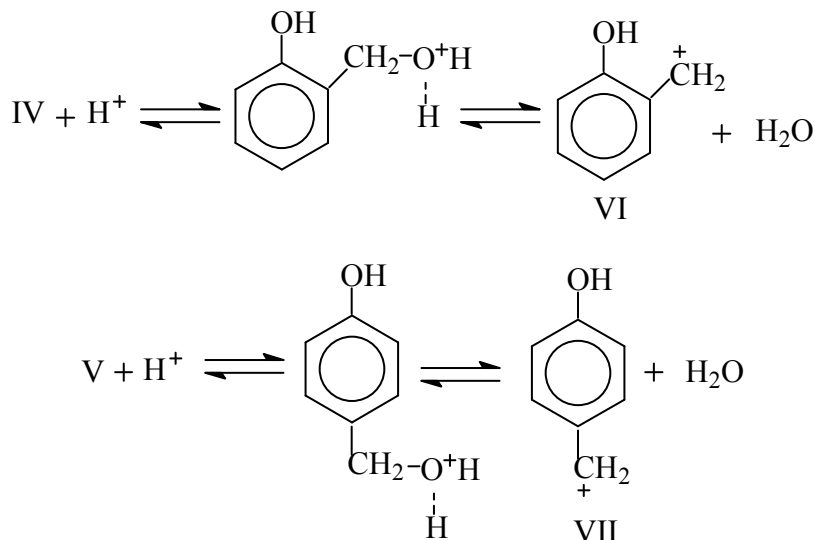
Сущность кислотного катализа гидроксиметилирования заключается в повышении электрофильности формальдегида за счет его протонирования с образованием карбокатиона:



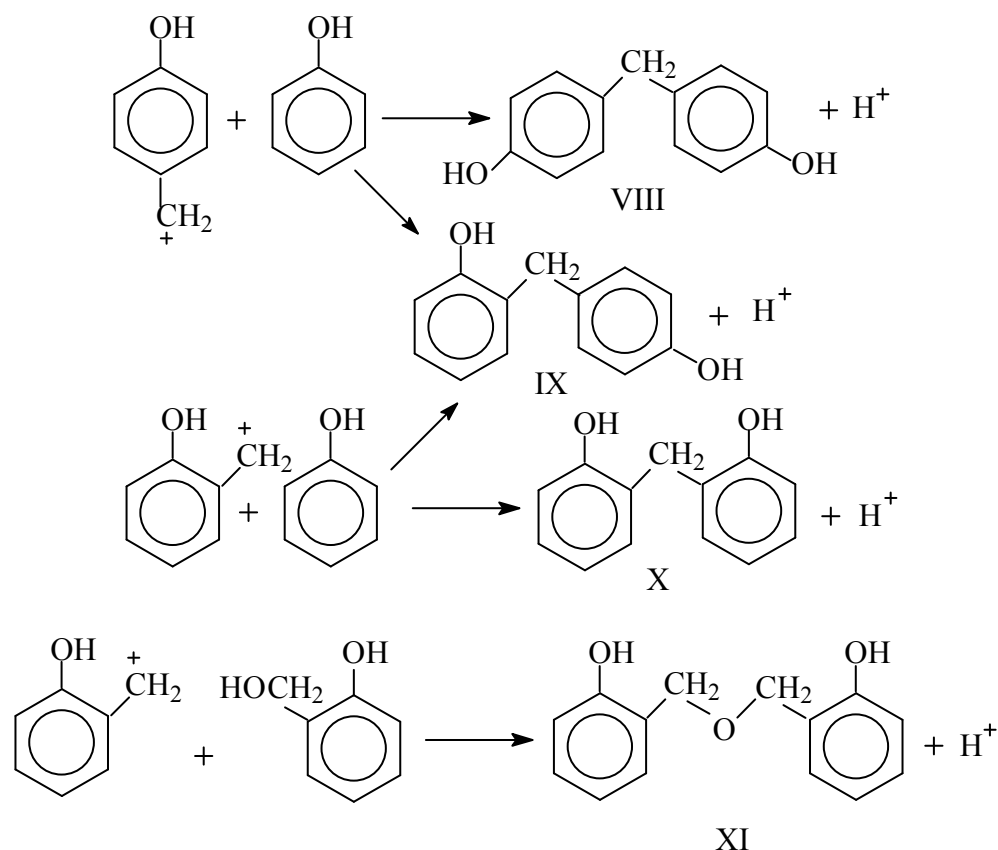
Карбокатион атакует молекулу фенола в *o*- и *n*-положения, имеющие повышенную электронную плотность, с образованием промежуточных  $\pi$  (I) и  $\sigma$ - комплексов (II, III) и дальнейшим их преобразованием в *o*- (IV) и *n*-(V) метиллфенолы:



В кислой среде (IV) и (V) протонируются и образуют сравнительно устойчивые *o*- (VI), и *n*- (VII) бензилкарбониевые ионы:



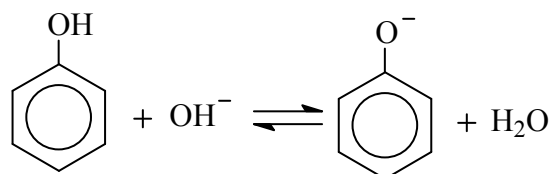
Бензилкарбониевые ионы (VI, VII) реагируют с фенолом с образованием *n*, *n'*-дигидроксибензилметана (VIII), *o*, *n'*-дигидроксибензилметана (IX), *o*, *o'*-дигидроксибензилметана (X) или с его метилольными производными с образованием *o*, *o'*-дигидроксибензилметанового эфира (XI). В сильно-кислой среде ( $\text{pH}=1-2$ ) образуется преимущественно (VIII).



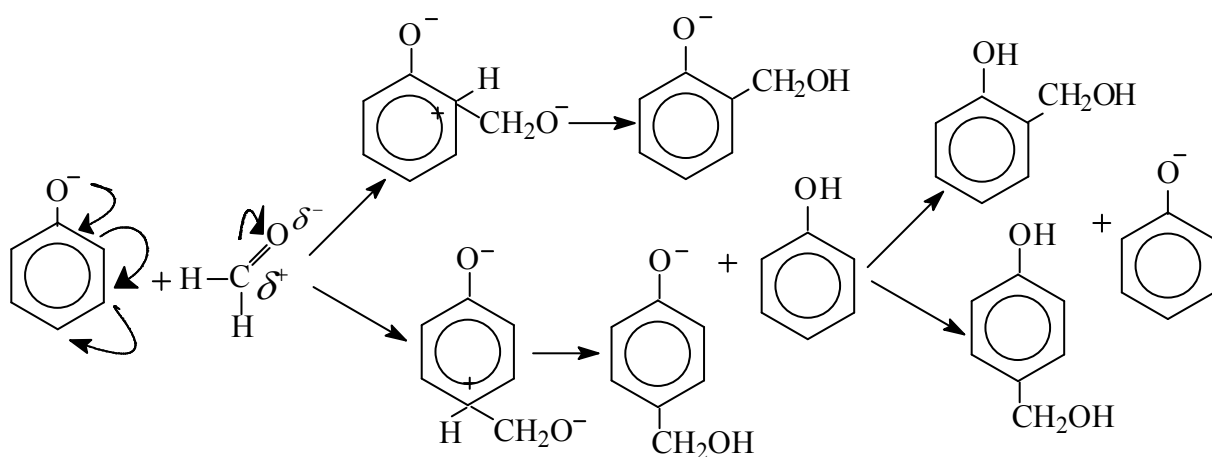
Дальнейший рост макромолекулы происходит путем последовательного присоединения формальдегида к дигидроксибензилметанам с образованием новых метилольных групп и последующей их конденсации. Скорость реакции присоединения в 5 – 8 раз ниже скорости конденсации. Поэтому при проведении реакции поликонденсации фенола с формальдегидом в кислой среде в молекулах образующихся олигомеров содержится незначительное количество метилольных групп.

Кинетика поликонденсации фенола с формальдегидом при кислотном катализе описывается уравнением:  $r = k \cdot [C^+H_2OH] \cdot [ArOH]$ , показывающим, что самой медленной стадией является взаимодействие молекулы альдегида, активированной протоном, с фенолом.

Фенол взаимодействует с формальдегидом и при щелочном катализе. В присутствии оснований фенолы образуют фенолят-анионы:



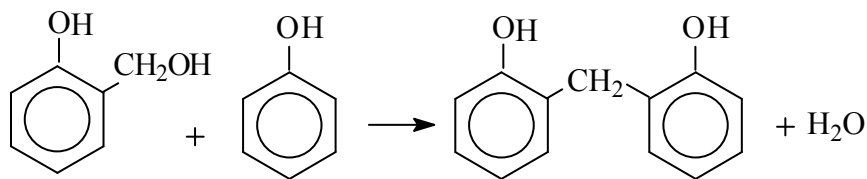
При этом ионный заряд распространяется на всю сопряженную систему фенольного кольца, облегчая замещение в *o*- и *n*-положения с образованием соответствующих *o*- и *n*-метилолфенолов:



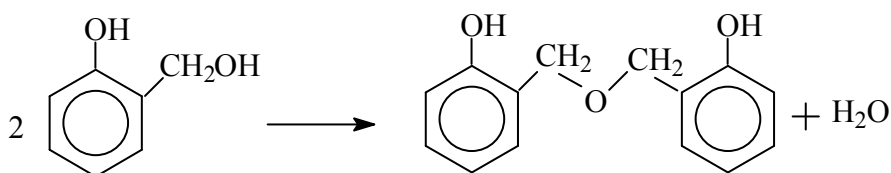
При избытке альдегида метилолфенолы взаимодействуют с ним ступенчато с образованием смеси ди- и триметилолфенолов. Соотношение *n* и *o*-замещения зависит от pH среды и от природы катиона щелочного катализатора. Например, при pH = 8 соотношение составляет 1,1; при pH = 13 – 0,38; а в ряду катионов  $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Ba^{2+} < Na^{+} < K^{+}$  оно уменьшается.

Кинетика поликонденсации фенола с формальдегидом при щелочном катализе описывается уравнением:  $r = k \cdot [HO^{-}] \cdot [CH_2O]$ . Поскольку с альдегидом реагирует фенолят анион, концентрация которого соответствует количеству добавленной щелочи, то скорость реакции не зависит от концентрации фенола.

Метилольные группы фенольных спиртов обладают большей реакционной способностью из-за поляризующего действия кислородного атома фенольных гидроксилы. Они способны вступать во взаимодействие не только с исходным фенолом:



но и друг с другом:



## Реактивы и оборудование

### Реактивы:

Фенол ( $\rho = 1,058 \text{ г/см}^3$ , $M=94$ , $t_{\text{пл.}}=41^\circ\text{C}$ )	Соляная кислота, конц. ( $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ )
Формалин (40%-ный водный раствор формальдегида, $\rho = 1,044 \text{ г/см}^3$ )	Серная кислота, конц. ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ) 1%-ный водный раствор метилоранжа.

### Оборудование:

Установка для получения фенолоформальдегидной смолы (рис.3):	Универсальный лабораторный регулятор температуры «УРТЛ»
– трехгорлый реактор на 100 мл	Фарфоровая чашка
– стеклянная мешалка с затвором	Пипетка на 2 мл
– обратный холодильник	Весы лабораторные ВК-600
– термометр от 0 до $150^\circ\text{C}$	Сушильный шкаф
Водяная баня	Устройство для сушки посуды ПЭ-2010
Электроплитка	Аквадистиллятор АДЭ-5.

Таблица 4 – Рецепт получения фенолоформальдегидной смолы

Номер рецепта	Компоненты, моль		Катализатор, % мас. от массы фенола
	Фенол	Формальдегид	
1	1,16	1,0	HCl, 1,0
2	1,2	1,0	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,3
3	1,25	1,0	HCl, 1,0
4	1,3	1,0	HCl, 1,0
5	1,0	2,0	HCl, 1,0
6	1,0	2,0	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,3

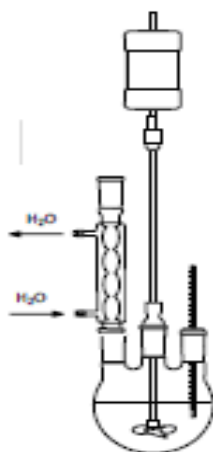


Рис. 3 – Установка для синтеза фенолоформальдегидной смолы

## Проведение опыта

Перед синтезом необходимо определить содержание формальдегида в формалине (см. Методические указания «Лабораторный практикум по химии и технологии мономеров. Часть I») и рассчитать количество исходных реагентов в граммах в соответствии с заданным рецептом (табл. 4).

В трехгорлый реактор, снабженный механической стеклянной мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещают расчетные количества фенола и формалина и растворяют фенол при перемешивании. После этого, не останавливая мешалку, добавляют расчетное количество катализатора, помещают реактор на водяную баню и постепенно нагревают реакционную смесь до 60–70 °С. **Введение катализатора в нагретую смесь фенола с формалином, а также быстрое нагревание смеси после введения катализатора запрещено, т. к. это приводит к вспениванию и выбросу реакционной массы из реактора.** Реакция экзотермична.

Через 20 мин после начала кипения реакционная смесь начинает мутнеть и расслаиваться. С момента помутнения ее нагревают при слабом кипении еще 40 мин, затем выливают в предварительно взвешенную фарфоровую чашку, дают смеси отстояться и сливают верхний (надсмольный) водный слой, а нижний — смолу — промывают несколько раз водой до нейтральной реакции промывных вод по метилоранжу. Фарфоровую чашку со смолой помещают в сушильный шкаф, сушат при 60–80 °С до постоянной массы, взвешивают. Определяют плотность и растворимость полученной смолы в спирте, ацетоне и 10%-ном водном растворе едкого натра.

### Определение плотности смолы

#### Реактивы и оборудование:

дистиллированная вода  
пикнометр на 25-50 мл  
фильтровальная бумага

весы аналитические Саух-220  
устройство для сушки посуды ПЭ-2010  
аквадистиллятор АДЭ-5.

### Ход анализа

Навеску смолы 1-2 г взвешивают с точностью до 0,0002 г, помещают в предварительно взвешенный пикнометр объемом 25-50 мл, заполненный до метки дистиллированной водой. При погружении полимера уровень жидкости в пикнометре поднимается. Избыток ее удаляют фильтровальной бумагой до метки, после чего пикнометр снова взвешивают. Плотность (в г/см<sup>3</sup>) рассчитывают по формуле:

$$\rho = \frac{m_1 \rho_0}{m_0 + m_1 - m_2},$$



где  $m_1$  – масса смолы, г  
 $m_0$  – масса пикнометра с жидкостью, г  
 $m_2$  – масса пикнометра с жидкостью и смолой после удаления избытка жидкости, г  
 $\rho_0$  – плотность жидкости, г/см<sup>3</sup>.

## Определение растворимости смолы

### Реактивы и оборудование:

Этанол, изопропанол, бутанол	Пробирки – 3 шт.
ацетон	Весы лабораторные ВК-600
10%-ный водный раствор едкого натра	Устройство для сушки посуды ПЭ-2010
Пипетки на 1 мл – 3 шт.	Аквадистиллятор АДЭ-5.

### Ход анализа

Помещают 0,1 г измельченной смолы в пробирку, в которую приливают 1 мл одного из растворителей и оставляют на 2 часа при комнатной температуре, изредка встряхивая содержимое пробирки. По истечении данного времени отмечают изменения, происшедшие в пробирке. Аналогично осуществляют с другими растворителями.

Таблица 5 – Результаты эксперимента

Загрузка, г			Выход смолы		Характеристика смолы			
Фенол	Формалин		г	% от CH <sub>2</sub> O	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Растворимость		
	CH <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O				Катализатор	Спирт	Ацетон

### Задание

1. Рассчитать количество исходных реагентов в соответствии с заданием преподавателя. Получить фенолоформальдегидную смолу.
2. Написать схемы проходящих в процессе поликонденсации реакций
3. Определить выход смолы
4. Определить плотность полученной смолы
5. Изучить растворимость смолы в растворителях по заданию преподавателя
6. Результаты экспериментов оформить в виде таблицы (табл. 5).

### **Меры безопасности при выполнении работы**

Вдыхание паров фенола вызывает раздражение верхних дыхательных путей. При попадании на кожу фенол вызывает сильное прижигающее и раздражающее действие. Формальдегид оказывает раздражающее действие на слизистые оболочки глаз и дыхательные пути. Оба мономера являются ядовитыми веществами. Работу с ними необходимо проводить в резиновых перчатках и защитных очках. Рукава и ворот должны быть плотно застегнуты. Необходимо следить, чтобы кристаллы фенола не попали в обувь. После работы с фенолом следует тщательно вымыть руки с мылом под проточной водой. При попадании на кожу нужно промыть пораженное место 10-40%-ным этиловым спиртом, смазать растительным маслом. Установка для получения смолы должна находиться в вытяжном шкафу.

### **Контрольные вопросы**

1. Поликонденсация фенола с альдегидами. Механизм образования новолачных и резольных смол.
2. Отверждение фенолоформальдегидных смол. Резиты.
3. Промышленные способы получения новолачных и резольных смол.
4. Применение фенолоформальдегидных смол. Фенопласты.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Кленин, В. И. Высокомолекулярные соединения : учебник / В. И. Кленин, И. В. Федусенко. - 2-е изд., испр. - Санкт-Петербург : Лань, 2013. - 508 с.
2. Семчиков, Ю. Д. Высокомолекулярные соединения [Текст] : учебник / Ю. Д. Семчиков. - 5-е изд., стер. - М. : Академия, 2010. - 366 с. - (Высшее профессиональное образование).
3. Савельянов В.П. –Общая химическая технология полимеров. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 335 с.
4. Кочнев А.М., Заикин А.Е., Галибеев С.С., Архиреев В.П. Физикохимия полимеров. – Казань: Изд-во «Фэн», 2003. – 512 с.
5. Хохлов А.Р. Лекции по физической химии полимеров / А.Р.Хохлов, С.И. Кучанов. – М.: Мир, 2000. – 192 с.
6. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. – М.: Высшая школа, 1992. – 512 с.
7. Силинг М.И. Поликонденсация. Физико-химические основы и математическое моделирование: М.: Химия, 1988. - 256 с.
8. Коршак, В. В. Равновесная поликонденсация / В. В. Коршак, С. В. Виноградова; АН СССР, Ин-т элементоорганических соединений. - М. : Наука, 1968. - 444 с.
9. Коршак, В. В. Неравновесная поликонденсация / В. В. Коршак, С. В. Виноградова; АН СССР, Ин-т элементоорганических соединений. - М. : Наука, 1972. – 696 с.
10. Практикум по химии и физике полимеров. Изд. 3-е перераб. Под ред. В.Ф. Куренкова. - М.: Химия, 1995. - 302 с.
11. Алейникова Т.П., Хардина И.А. Лабораторный практикум по химии и технологии мономеров. Часть I. / ВолГТУ. – Волгоград, 2014. – 24 с.
12. Браун Д., Шердон Г., Керн В. Практическое руководство по синтезу и исследованию свойств полимеров. Под ред. В.П. Зубова. - М.: Химия, 1976. - 256 с.
13. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений.- Л.: Химия, 1972. - 416 с.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
<i>Лабораторная работа № 1</i>	
СИНТЕЗ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ.....	4
<i>Лабораторная работа № 2</i>	
СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ПОЛИЭФИРОВ.....	10
<i>Лабораторная работа № 3</i>	
СИНТЕЗ НОВОЛАЧНЫХ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ.....	17
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	27