

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

Е.И. Григорьев, Е.Н. Черезова, С.Р. Егорова

ПРАКТИКУМ ПО ОБЩЕЙ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ
ПОЛИМЕРОВ.
Часть 1

Учебное пособие

Казань
КНИТУ
2011

УДК 541.64:66 (076.5)

Григорьев, Е.И.

Практикум по общей химической технологии полимеров. Часть 1: учебное пособие / Е.И. Григорьев, Е.Н. Черезова, С.Р. Егорова – Казань: Изд-во Казан. национального исслед. технол. ун-та, 2011. - 171 с.

ISBN 978-5-7882-1223-3

Даны рекомендации по выполнению лабораторных работ по дисциплинам "Общая химическая технология полимеров. Часть 1. Технология полимеров», приведены методики синтеза и анализа полимеров, получаемых методами полимеризации, поликонденсации, полимераналогичных превращений, макромолекулярных реакций в газовой фазе, растворе, суспензии и некоторые характерные промышленные технологические процессы – выделение, дегазация, очистка, стабилизация полимеров.

Учебное пособие предназначено для студентов, обучающихся по специальности 240501 «Химическая технология высокомолекулярных соединений» и бакалавров, обучающихся по направлению 240100 «Химическая технология».

Подготовлено при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Государственного контракта от 29 апреля 2011 г. № 14.740.11.0913 ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 г.г.

Подготовлено на кафедре технологии синтетического каучука.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Казанского национального исследовательского технологического университета

Рецензенты: профессор кафедры физической химии К(П)ФУ,

д.т.н. А.А. Ламберов

доцент кафедры безопасности жизнедеятельности

КГЭУ, к.т.н. Ю.А. Аверьянова

ISBN 978-5-7882-1223-3

© Е.И. Григорьев, Е.Н. Черезова,
С.Р. Егорова, 2011.

© Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2011

*Когда исследователь обнаруживает причину явления и предполагает условия, необходимые для его осуществления, тогда **правильность своих умозаключений он доказывает экспериментом, воспроизводя условия, при которых, по его мнению, должно осуществляться данное явление***.*

Юстус Либих, основатель научной школы по органической химии, президент Баварской АН (1859), член-корреспондент Санкт-Петербургской Академии наук (1830).

*Проникая в глубокие тайны **материи** и постигая закономерности ее поведения, наука создает основы и самую возможность появления новых производственных процессов; это и является фундаментом новых взаимосвязей науки и производства, нового соотношения между ними, а, следовательно, и нового социального значения науки.*

В.А.Каргин, основатель научной школы по физикохимии полимеров, академик АН СССР, **М.И.Рохлин**, к.т.н. (Вестник АН СССР. 1964. № 1).

ВВЕДЕНИЕ

При подготовке специалистов в области полимерной химии (исследователей, технологов, инженеров) большое значение для последующей их работы в научном учреждении, на производстве и т. д. имеют практические знания основных лабораторных технологических приемов синтеза полимеров, часто почти полностью перекликающихся с промышленными технологическими процессами, навыки работы с химическими веществами, умение мысленно смоделировать эксперимент, а затем осуществить его на практике.

Глобальные изменения в мировом сообществе, произошедшие за последние два десятилетия XX века, кардинально изменили мировоззрение человека. Современная цивилизация вступила в эпоху постмодерна, в которой манипулирование со знаками-образами выдается за творчество, а «конечным продуктом» признается новая комбинация знаков-образов (яркий пример тому – реклама). Компьютерные технологии позволяют проводить манипуляции с текстами и знаками в невиданных ранее масштабах. Реальность ускользает от современного

* Здесь и далее выделено составителями методических указаний

человека, часто «виртуальный мир» становится более «реальным», чем материальный. Химики, использующие для планирования химического эксперимента и записи на бумаге или на экране компьютера полученных результатов знаковую систему в виде химических формул и уравнений, оказываются наиболее уязвимыми для виртуальных технологий постмодерна. Для начинающих химиков возникает опасность подмены реальных химических процессов и веществ, обладающих конкретным строением и определенными свойствами, их знаками-образами, лишь в той или иной степени отражающих реальность. Эту опасность осознают многие исследователи (как практики, так и теоретики). Так химик, богослов, духовный раввин России Адин Штейнзальц пишет (Творящее слово. М., 1996): «Мир создан из букв, и эти буквы сочетаются различными способами <...>. **В химии можно, конечно, играть с буквами формулы, и это иногда даже может быть интересно, но смысл у этого занятия появляется, только когда оно связано с реальными веществами и химическими реакциями.** <...> Конечно, из игры с буквами можно что-то выучить, но это не творческий акт, хотя и есть связь между творением и этой игрой. Более того, как можно заключить из опасностей безответственной игры с химикалиями и химическими формулами, **у игры с буквами и словами есть серьезный и глубокий смысл, не зависящий от того, признаем ли мы за ними символическую или реальную силу.**»

В то же время не следует забывать, что закономерности роста цепи макромолекулы и закономерности построения текстов, описывающих этот рост цепи, могут подчиняться, как это не покажется странным на первый взгляд, одним и тем же законам. Физикохимик, лауреат Нобелевской премии по химии 1977 г. Илья Пригожин и химик, философ, историк науки Изабелла Стенгерс отмечали (Время, хаос, квант: К решению парадокса времени. М., 2003): «... между гидродинамическими структурами, например вихрями Бенара, и химическими процессами существует принципиальное различие. При ослаблении неравновесных связей гидродинамические структуры исчезают, тогда как **химические процессы производят продукты, сохраняющие память о необратимых процессах, которые привели к их образованию.** Таким образом, необратимость сказывается не только на переходных модах режима. Через химическую необратимость она запечатлевается в веществе. <...>. Г.Николис и С.Субба Рао предложили очень простую модель, в которой химическая хаотическая система была связана с образованием полимерной цепи: всякий раз, когда кон-

центрация мономера, участвующего в химических реакциях, превышала заданный порог, этот мономер присоединялся к растущей полимерной цепи. Было бы неуместно вдаваться здесь в детали, необходимо лишь подчеркнуть, что **получающийся в результате полимер обладает характеристиками цепи Маркова пятого порядка**, т. е. цепи, состоящей из упорядоченных звеньев, в которой каждое шестое звено характеризуется вполне определенной вероятностью при условии, что пять предшествующих звеньев заданы <...>. Это весьма важный результат, потому что **все наши тексты**, письменные или нотные, **реализуют** (по крайней мере до какой-то степени) **свойства цепей Маркова**».

Таким образом, в сложившихся современных условиях для химика особое значение, как никогда, приобретает эксперимент, позволяющий проверять теоретические построения, гипотезы, предположения.

Химик должен уметь не только оперировать химическими формулами на бумаге или экране компьютера (помня, естественно, что они есть символы, лишь в той или иной мере отражающие реальную действительность), но и на практике применить свои теоретические знания для получения конкретного химического вещества или материала*. Любое обучение включает в себя передачу теоретических знаний и практических умений и навыков. Практическая составляющая обучения особенно важна для химиков-полимерщиков.

Работа химика сродни искусству художника. Работу художника общество оценивает не по теоретическим его рассуждениям (как надо рисовать картины), а по конечному продукту его творчества – реально нарисованным картинам. Работу специалиста в области полимерной химии также оценивают не по абстрактным рассуждениям, а по его способности собрать установку для синтеза и получить на ней конкретный полимер с заданными свойствами. Для этого необходимы не только фундаментальные теоретические знания, но и практические навыки.

Основателей и продолжателей Казанской химической школы, вошедших в анналы мировой химической науки – от К.К. Клауса, Н.Н.

* Вспомним, что запись реакции Зинина во времена ее открывателя кардинально отличалась от ныне существующей, изменилась и терминология, а вот лабораторные приемы получения анилина по этой реакции остались практически без изменения.

Зинина и А.М. Бутлерова до А.М. Зайцева, А.Е. Арбузова и Б.А. Арбузова, всегда отличала любовь к эксперименту, каждодневная и напряженная работа в лаборатории «под вытяжным шкафом», «за газовой горелкой» и т.д. Для химика-полимерщика нет больше удовольствия, чем синтезировать новый полимер и изучить его свойства. И, конечно же, для исследователей всегда останутся актуальными слова ученика Ю. Либиха, химика-аналитика Карла Фрезениуса: **«Знание и умение должны дополняться искренним стремлением к истине, строжайшей добросовестностью».**

Основными задачами практикума является закрепление у студентов теоретических знаний по дисциплине «Общая химическая технология полимеров» и приобретение практических умений и навыков экспериментальной работы по получению полимеров различными методами, ознакомление с основными технологическими стадиями реальных промышленных процессов. Лабораторные работы практикума составлены с учетом того, что студенты, обучающиеся по специальности 240501 «Химическая технология высокомолекулярных соединений» и бакалавры, обучающиеся по направлению 240100 «Химическая технология», выполняют лабораторные работы по другим общепрофессиональным и специальным дисциплинам – «Химия и физика ВМС», «Основы технологии полимеров», «Химическая технология синтетического каучука». Основное внимание обращено на технологии, общие для промышленности пластмасс, каучуков, волокон.

Пособие способствует формированию у студентов следующих общекультурных и профессиональных компетенций:

- культуры мышления, способностью к обобщению, анализу, восприятию информации, постановке цели и выбору путей ее достижения;
- умения логически верно, аргументировано и ясно строить устную и письменную речь, способности в письменной и устной речи правильно (логически) оформить результаты мышления;
- способность и готовность к кооперации с коллегами, работе в коллективе;
- умение изучать научно-техническую информацию;
- осознания социальной значимости своей будущей профессии;
- способность проведения технических и технологических расчетов;
- готовность к исследованию причин брака в производстве и разработке предложений по его предупреждению и устранению;

- готовность к разработке норм выработки, технологических нормативов на расход материалов, заготовок, топлива и электроэнергии, выбор оборудования и технологической оснастки
- способность и готовность осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции;
- способность обосновывать принятие конкретного технического решения при разработке технологических процессов, выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения;
- понимание правил техники безопасности, производственной санитарии, пожарной безопасности;
- умение анализировать технологический процесс как объект управления.

1 ИЗ ИСТОРИИ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛИМЕРОВ

Химическая технология полимеров - молодая, но наиболее быстро прогрессирующая отрасль химической промышленности. До конца 1920-х гг. наука и технология полимеров развивалась главным образом в русле интенсивных поисков способа синтеза синтетического каучука (СК), необходимого в огромных количествах для бурно растущих автомобильной, авиационной, судостроительной и других отраслей промышленности.

В 1861–1862 гг. Г. Уильямс выделил из продуктов термического разложения натурального каучука (НК) соединение эмпирической формулы C_5H_8 и назвал его изопреном. А.М. Бутлеров в 1850-х –1870х гг. занимается в Казани и Санкт-Петербурге «уплотнением» (полимеризацией) формальдегида, изобутилена и пропилена. В 1875 г. Г. Бушарда получил каучукоподобные продукты нагреванием изопрена, а в 1879 г. – действием на изопрен соляной кислоты.

В 1905–1908 гг. Карл Гарриес с помощью метода озонлиза установил структуру натурального каучука. Чуть позднее Герман Штаудингер использовал метод озонлиза для доказательства цепного строения макромолекул полимеров.

В начале XX века И.Л. Кондаков (ученик А.М. Бутлерова) разработал способ полимеризации 2,3-диметилбутадиена, а в 1912 г. издал первую в истории химии и технологии СК монографию «Синтетический каучук, его гомологи и аналоги». В это же время И.И. Остромысленский исследовал возможность получения СК из этанола. В 1912 г. он получил патенты на способ получения полимеров на основе виниловых соединений, а в следующем году публикует книгу «Каучук и его аналоги».

С.В. Лебедев в 1908–1912 гг. провел серию классических работ по полимеризации диеновых мономеров. Для установления структуры получаемых каучуков он широко использовал метод озонлиза. В 1932 г. на основе работ С.В. Лебедева в Ярославле организуется первое в мире промышленное производство СК. В 1936 г. в Казани начинает свою работу четвертый в мире завод СК. По мнению Нобелевского лауреата, академика АН СССР П.Л. Капицы, промышленность СК к 1940-м гг. оставалась единственной в СССР отраслью народного хозяйства, которая полностью базировалась на отечественных разработках – начиная от научных исследований, технологических разработок и кончая аппаратурным оформ-

лением процесса. И в дальнейшем, в отличие от других отраслей, промышленность СК в СССР всегда базировалась в основном на отечественных разработках.

В 1921 г. начато производство карбамидных полимеров, а в 1938 г. – полистирола. Работы У. Карозерса середины 1930-х работ заложили основы технологии полиамидов. В 1940-х–1950-х гг. возникает промышленное производство практически всех известных в настоящее время крупнотоннажных полимеров: поливинилхлорида, полиметилметакрилата, политетрафторэтилена, полиэтилена, полипропилена, бутилкаучука, сополимеров этилена с пропиленом и других. В 1960-х гг. разрабатываются технологии промышленного производства стереорегулярных каучуков.

Таким образом, в течение нескольких десятилетий была создана одна из наиболее крупнотоннажных отраслей нефтехимической промышленности – промышленность пластических масс, каучуков, волокон и полимерных покрытий. В дальнейшем ассортимент полимеров практически не изменялся, но трансформировались, порой кардинально, технологии их получения.

Историю промышленных технологических процессов производства полимеров можно разбить на несколько этапов:

Годы	Технологические процессы
Начало XX века 1930–1940-е гг.	Производство пресс-порошков Радикальная полимеризация в расплаве и водных дисперсиях. Поликонденсация.
1950–1960-е гг.	Ионная и ионно-координационная полимеризация олефинов и диенов.
1960-е гг.	Технологии синтеза и переработки олигомеров. Производство конструкционных термопластов.
1970-1990-е гг.	Разработка газофазной энергосберегающей технологии полимеризации. Композиционные материалы. Термоэластопласты.
Начало XXI века	Нанокompозиционные материалы

В настоящее время разрабатываются новые технологии получения полимеров и совершенствуются уже известные.

2 СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ

2.1 Основные особенности технологии полимеров

Технология получения полимеров имеет ряд особенностей, отличающей ее от технологии получения низкомолекулярных веществ. Эти особенности вызваны в первую очередь тем, что конечный продукт – полимер – имеет огромную по сравнению с исходным сырьем – мономером – молекулярную массу – десятки и сотни тысяч и даже миллионы.

При синтезе полимеров выделяется большое количество тепла – 40-150 кДж/моль - и происходит значительное и резкое увеличение вязкости реакционной среды от 0,01 – 0,1 до 1000 Па•с и более, что в сумме приводит к двум эффектам – геле-эффекту и эффекту клетки. Возникает проблема отвода огромного количества тепла от вязкой реакционной среды с низкой теплопроводностью. Для каждой технологии получения конкретного полимера обычно разрабатывается свой реактор-полимеризатор с оригинальным перемешивающим устройством, часто довольно сложной конструкции.

Отклонения от технологических параметров при производстве низкомолекулярных веществ обычно приводят к уменьшению выхода целевого продукта, но никоим образом не влияют на его физические, химические и иные показатели. Говоря «отклонения от технологических параметров», мы имеем в виду небольшие изменения - в пределах нескольких единиц - в температуре, давлении, концентрации, интенсивности перемешивания и т.д.; естественно, что значительные отклонения могут привести не только к остановке производства, но в предельном случае к его физическому разрушению, что в случае агрегатов единичной мощности 100-150 тыс.т/год может привести к экологической катастрофе на довольно большой территории, например, сравнимой с территорией отдельных экономических районов Татарстана. Совершенно иная ситуация в «полимерных» технологиях.

Так как технологические и эксплуатационные свойства полимеров зависят в первую очередь от молекулярной массы и молекулярно-массового распределения, которые, в свою очередь, являются функцией технологических параметров процесса синтеза полимера, то даже небольшие изменения в гидродинамическом режиме, температуре, концентрации и т. д. приводят не только к уменьшению выхода поли-

мера, но и к значительному изменению практически всех его свойств: способности к переработке, прочности, долговечности и т. д.

Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение являются важнейшими характеристиками полимеров, обуславливающими их уникальные свойства. Молекулярная масса макромолекул определяется выражением $M = m_0 \cdot P$, где m_0 – молекулярная масса повторяющегося звена, P – степень полимеризации. Поскольку синтетические полимеры представляют собой смеси макромолекул с различными молекулярными массами, то их характеризуют средними значениями молекулярных масс.

В зависимости от способа усреднения различают среднечисловую, среднемассовую и z -среднюю молекулярную массу.

Среднечисловая молекулярная масса \overline{M}_n определяется отношением общей массы образца полимера к общему числу молекул в нем:

$$\overline{M}_n = M_1 \frac{N_1}{\sum_i N_i} + M_2 \frac{N_2}{\sum_i N_i} + \dots + M_i \frac{N_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

где N_1, N_2, \dots, N_i – число макромолекул с молекулярными массами соответственно M_1, M_2, \dots, M_i . i – порядковый номер фракции.

Среднечисловую молекулярную массу определяют по данным измерений, в результате которых вклад группы макромолекул, обладающих определенной молекулярной массой, в измеряемое свойство пропорционален числу молекул в этой группе. Для определения \overline{M}_n используют химический (метод концевых групп) и термодинамические (эбулиоскопия, криоскопия, осмометрия) методы.

Среднемассовая молекулярная масса \overline{M}_w учитывает массовую долю каждой фракции с молекулярной массой M_i в смеси и определяется по формуле:

$$\overline{M}_w = M_1 \frac{N_1 M_1}{\sum_i N_i M_i} + \dots + M_i \frac{N_i M_i}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \sum_i W_i M_i$$

где $W_i = \frac{M_i N_i}{\sum_i N_i M_i}$ – массовая доля молекул с молекулярной массой M_i в смеси.

Среднемассовая молекулярная масса измеряется тогда, когда вклад каждой группы молекул, обладающих определенной молекулярной массой, пропорционален массе молекул этой группы. Для определения используют гидродинамические методы (вискозиметрия, диффузионные методы, ультрацентрифугирование) и метод светорассеяния.

z-Средняя молекулярная масса \overline{M}_z определяется выражением:

$$\overline{M}_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2}$$

z-Средняя молекулярная масса может быть оценена методом седиментационного равновесия.

Для характеристики молекулярных масс полимеров применяются также среднегидродинамические молекулярные массы. Их определяют вискозиметрическим (\overline{M}_η), седиментационным (\overline{M}_s) и диффузионным (\overline{M}_D) методами. Среднегидродинамические молекулярные массы определяются соотношениями:

$$\overline{M}_\eta = \left(\frac{\sum_i N_i M_i^a}{\sum_i N_i M_i} \right)^{1/a}$$

$$\overline{M}_s = \left(\frac{\sum_i N_i M_i^{1-b}}{\sum_i N_i M_i} \right)^{1/(1-b)}$$

$$\overline{M}_D = \left(\frac{\sum_i N_i M_i^{-b}}{\sum_i N_i M_i} \right)^{1/b}$$

где а и в – константы для данной системы полимер – растворитель при определенной температуре.

Для однородных по молекулярной массе образцов полимеров

$\overline{M}_w = \overline{M}_\eta = \overline{M}_n$, а для полидисперсных – неоднородных по молекулярной массе образцов $\overline{M}_w > \overline{M}_\eta > \overline{M}_n$.

На значения среднечисловой молекулярной массы существенное влияние оказывает содержание в полимере низкомолекулярных фракций, а на значение среднемассовой молекулярной массы – содержание высокомолекулярных фракций.

Широкое использование находят те полимеры, которые обладают относительно невысокой вязкостью расплава (η), что обеспечивает легкость их переработки, и в тоже время высокой прочностью, что повышает их долговечность.



Рис. 1. Зависимость вязкости расплава полимера (η) от степени полимеризации

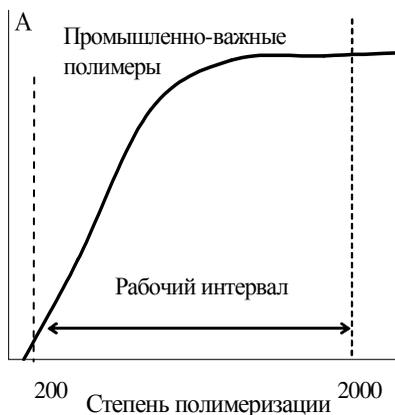


Рис. 2. Зависимость механических свойств (разрывная или ударная прочность и т.д.) полимера (A) от степени полимеризации

200

Типичные зависимости вязкости расплава и механических свойств (разрывная или ударная прочность и т. д.) полимера от степени полимеризации приведены на рис. 1 и 2.

В обобщенной форме связь механических свойств полимера от степени полимеризации представлена на рис. 3. Приведенные кривые справедливы для всех полимеров. При переходе от одного полимера к другому будет меняться только масштаб. Для каждого полимера существует некоторое пороговое значение степени полимеризации (ПЗ), ниже которого полимер не обладает прочностью и существует в виде