


Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Тольяттинский государственный университет
Институт химии и энергетики



ХИМИЯ И ФИЗИКА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Лабораторный практикум

Составитель Ю.Н. Орлов



© ФГБОУ ВО «Тольяттинский
государственный университет», 2020

ISBN 978-5-8259-1513-5

УДК 544.16(075.8)

ББК 24.7

Рецензенты:

канд. техн. наук, директор ООО «Экохим Технологии»

П.П. Капустин;

канд. хим. наук, доцент, доцент кафедры «Химическая технология и ресурсосбережение» *И.В. Цветкова.*

Химия и физика высокомолекулярных соединений : лабораторный практикум / сост. Ю.Н. Орлов. – Тольятти : Изд-во ТГУ, 2020. – 1 оптический диск. – ISBN 978-5-8259-1513-5.

Практикум представляет собой руководство к выполнению лабораторных работ по дисциплине «Химия и физика высокомолекулярных соединений». В руководстве приведены основные требования к выполнению лабораторных работ и оформлению результатов. Представленные темы лабораторных работ охватывают наиболее существенные аспекты химии, физико-химии и физики полимеров в их единстве, привносимом макромолекулярностью и цепным строением: закономерности полимеризации и поликонденсации, химические превращения, фазовые переходы, особенности растворов высокомолекулярных соединений.

Практикум предназначен для студентов очной и заочной форм обучения направлений подготовки 04.03.01 «Химия» и 18.03.01 «Химическая технология» высшего профессионального образования.

Текстовое электронное издание.

Рекомендовано к изданию научно-методическим советом Тольяттинского государственного университета.

Минимальные системные требования: IBM PC-совместимый компьютер: Windows XP/Vista/7/8; PIII 500 МГц или эквивалент; 128 Мб ОЗУ; SVGA; CD-ROM; Adobe Acrobat Reader.

© ФГБОУ ВО «Тольяттинский
государственный университет», 2020



Редактор *Т.М. Воропанова*
Корректор *О.П. Корабельникова*
Технический редактор *Н.П. Крюкова*
Компьютерная верстка: *Л.В. Сызганцева*
Художественное оформление,
компьютерное проектирование: *Г.В. Карасева*

Дата подписания к использованию 02.06.2020.

Объем издания 3 Мб.

Комплектация издания: компакт-диск, первичная упаковка.

Заказ № 1-73-19.

Издательство Тольяттинского государственного университета
445020, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14,
тел. 8 (8482) 53-91-47, www.tltsu.ru

СОДЕРЖАНИЕ

Лабораторная работа 1. Радикальная полимеризация	5
Лабораторная работа 2. Радикальная сополимеризация	12
Лабораторная работа 3. Поликонденсация	21
Лабораторная работа 4. Химическая модификация полимеров	30
Лабораторная работа 5. Деструкция полимеров	40
Лабораторная работа 6. Кристаллическое состояние полимеров	48
Лабораторная работа 7. Особенности процесса растворения полимеров	54
Лабораторная работа 8. Разбавленные растворы полимеров	60
Лабораторная работа 9. Растворы полиэлектролитов	68
Приложение	74

Лабораторная работа 1

Радикальная полимеризация

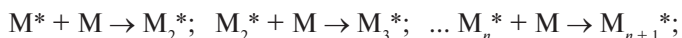
Теоретическая часть

Полимеризация – процесс получения высокомолекулярных соединений, при котором молекула полимера (макромолекула) образуется путем последовательного присоединения молекул низкомолекулярного вещества (мономера) к активному центру, находящемуся на конце растущей цепи. По числу участвующих в реакции мономеров полимеризацию разделяют на гомополимеризацию (один мономер) и сополимеризацию (два и более); в зависимости от природы активного центра – на радикальную полимеризацию, в которой активным центром является свободный радикал (макро-радикал), и ионную полимеризацию, где активными центрами являются ионы, ионные пары или поляризованные молекулы. Особое значение имеет стереоспецифическая полимеризация, при которой образуются полимеры с упорядоченной пространственной структурой (стереорегулярные полимеры).

В полимеризацию вступают вещества, содержащие кратные связи $C=C$, $C=O$, $C=N$ и т. д. либо способные раскрываться циклические группировки (оксиды олефинов, циклические простые и сложные эфиры, циклосилоксаны, лактамы и др.). Полимеризация большинства мономеров идет с выделением тепла ($\Delta H^0 < 0$) и уменьшением энтропии главным образом за счет потери поступательных степеней свободы молекулами мономера ($\Delta S^0 < 0$). Полимеризация таких веществ термодинамически возможна (т. е. реализуется условие убыли свободной энергии $\Delta G = (\Delta H - T\Delta S) < 0$) лишь ниже некоторой предельной температуры $T_{пр} = \frac{\Delta H^0_{\text{полим}}}{\Delta S^0_{\text{полим}}}$; выше $T_{пр}$ термодинамически более выгодна деполимеризация полимера. Для большинства винильных и диеновых соединений $T_{пр}$ достаточно высока. Например, для стирола она равна 330 °С (исключение – α -метилстирол, $T_{пр} = 61$ °С). Для мономеров других типов низкая $T_{пр}$ может быть общим правилом, например, для тетрагидрофурана $T_{пр} = 85$ °С, для ацетальдегида $T_{пр} = -26$ °С.

Полимеризация – особый тип цепных реакций. В ней развитие кинетической цепи сопровождается ростом материальной цепи

макромолекулы. Процесс включает несколько основных стадий, так называемых элементарных актов: инициирование — превращение небольшой доли молекул мономера в активные центры под действием специально вводимых веществ (радикальных инициаторов, катализаторов полимеризации), излучения высоких энергий, света или электрического тока; рост цепи — последовательное присоединение молекул мономера (M) к активному центру (M*):



обрыв цепи — гибель активного центра при его реакции с другим активным центром, каким-либо другим веществом или из-за изомеризации в неактивные продукты; передача цепи — переход активного центра на какую-либо другую частицу (мономер, растворитель, полимер и т. п.), начинающую рост новой макромолекулы. Первые две стадии присутствуют во всех процессах полимеризации. Обрыв и (или) передача цепи в ряде случаев могут отсутствовать.

Вид кинетических уравнений полимеризации зависит от механизма конкретных процессов. При их выводе принимают, что активность растущих макромолекул не зависит от их длины и что общая скорость равна скорости реакции роста цепи (реакция обычно бимолекулярна):

$$V = \frac{d[M]}{dt} = k_p [M] [M^*],$$

где [M] и [M*] — концентрации мономера и активных центров соответственно; k_p — константа скорости роста цепи. Часто, если время жизни активных частиц мало по сравнению с общим временем процесса, для нахождения [M*] используют так называемый принцип стационарности, т. е. полагают, что скорости инициирования и обрыва цепи равны.

В реакции роста, обрыва и передачи цепи может с определенной вероятностью вступить растущая цепь любой длины, поэтому степень полимеризации (число мономерных звеньев в макромолекуле) и молекулярная масса полимеров являются статистическими величинами; их средние значения и характер молекулярно-массового распределения определяются механизмом полимеризации и могут быть вычислены, если известна кинетическая схема процесса.

Полимеризация может быть осуществлена различными способами, различающимися по агрегатному состоянию системы. Наиболее распространены блочная полимеризация (полимеризация мономера в конденсированной фазе в отсутствие растворителя), полимеризация в растворе, полимеризация в водных дисперсиях (эмульсионная или суспензионная полимеризация), полимеризация газообразного мономера под действием ионизирующего излучения или на поверхности твердых катализаторов (газофазная полимеризация), а также твердофазная полимеризация (полимеризация твердого мономера под действием ионизирующего излучения или света).

Полимеризация в эмульсии осуществляется в среде с высоко-развитой поверхностью раздела между несмешивающимися фазами, одна из которых содержит мономер. В качестве дисперсионной среды используют воду, в которой мономер растворяется плохо или не растворяется вообще. Для стабилизации эмульсии применяют эмульгаторы — поверхностно-активные вещества, которые при достаточной их концентрации в воде образуют мицеллы. Мономер частично растворяется в мицеллах, а частично остается в системе в виде капель, стабилизированных эмульгатором. Иницирование полимеризации осуществляется радикальными инициаторами, как водо-, так и маслорастворимыми. В дальнейшем полимеризация протекает в коллоидного размера полимерно-мономерных (латексных) частицах, окруженных слоем эмульгатора. Возможными местами образования полимерно-мономерных частиц являются мицеллы эмульгатора, микрокапли мономера или истинный раствор мономера в воде. В зависимости от природы эмульгатора, мономера и инициатора, а также условий проведения процесса одно из этих мест может быть доминирующим. После исчерпания эмульгатора на образование латексных частиц новые частицы не образуются, а образовавшиеся увеличиваются в размере за счет диффузии мономера из капель. Полимеризация завершается после израсходования капель мономера.

Полимерно-мономерные частицы служат эффективными ловушками для радикалов. Выход макрорадикалов из частиц в водную фазу невозможен из-за нерастворимости полимера в воде (выйти из частиц могут лишь низкомолекулярные радикалы, образующиеся в частицах за счет передачи цепи).

Такой механизм изолирования радикалов, являющийся специфическим для эмульсионной полимеризации, позволяет значительно повысить концентрацию растущих радикалов по сравнению с другими процессами при равных скоростях инициирования вследствие невозможности взаимного обрыва радикалов из разных латексных частиц. Это позволяет получать полимеры с высокими молекулярными массами при скоростях реакции, значительно превышающих скорости полимеризации в блоке и растворе. Достоинством данного способа является также легкость теплоотвода. Недостатки способа в основном связаны с дополнительными затратами на очистку конечного продукта от эмульгатора.

Экспериментальная часть

Кинетика радикальной полимеризации в эмульсии

Цель работы: проведение периодической полимеризации в аппарате с мешалкой и построение кинетической кривой зависимости конверсии стирола от времени проведения процесса.

Реактивы: стирол, 6%-й раствор сульфанола (алкилбензолсульфоната натрия); персульфат калия; 1%-й раствор диметилдитиокарбамата натрия.

Оборудование: термостат; электромеханическая мешалка; аналитические весы; инфракрасная лампа; колба трехгорлая на 100 мл; обратный холодильник; пипетка на 5 мл; бюксы из алюминиевой фольги диаметром 18–20 мм и высотой 20 мм; эксикатор для хранения бюксов.

Методика выполнения работы

Полимеризацию стирола проводят в вытяжном шкафу в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником и вводом для инертного газа. Для поддержания постоянной температуры полимеризации (50 °С) колбу помещают в термостат.

Перед началом полимеризации колбу продувают аргоном (или азотом) в течение 15–20 минут. Затем, продолжая продувку инертным газом, загружают в нее последовательно 30 мл раствора эмульгатора (сульфанола), 20 мл стирола, 0,2 г инициатора (персульфата

калия), 10 мл дистиллированной воды и включают мешалку. Процесс полимеризации ведут под небольшим напором инертного газа, соединив ввод колбы с газометром, содержащим аргон.

Через 15, 30, 45, 60, 75 и 90 мин после начала реакции пипеткой отбирают пробы латекса (по 1 мл) в бюксы для определения сухого остатка. При отборе проб мешалку выключают, через колбу пропускают ток аргона. В отобранные пробы латекса сразу же после взвешивания на аналитических весах добавляют стоппер — раствор диметилдитиокарбамата натрия, исходя из расчета 0,3 % стоппера на мономер.

Для определения сухого остатка в предварительно высушенный при температуре 165–175 °С до постоянной массы и взвешенный алюминиевый бюкс берут навеску 0,2–0,4 г анализируемого латекса и вновь взвешивают его на аналитических весах с точностью до 0,0002 г. Затем бюкс с навеской помещают под инфракрасную лампу и высушивают при 165–175 °С в течение нескольких минут до получения буроватого остатка, в котором отсутствуют белые прожилки или пузырьки. Допускается высушивание латекса в сушильном шкафу или на электроплитке с закрытым обогревом. После окончания сушки бюкс с сухим остатком помещают на подставку из фольги, где охлаждают до комнатной температуры 1–2 минуты, и затем снова взвешивают с той же точностью. Из полученной массы сухого остатка вычитают массу стабилизатора (на сухое вещество). Массу сухого стабилизатора рассчитывают по массе введенного раствора стабилизатора и его концентрации. Содержание сухого остатка полимера в латексе рассчитывают по формуле

$$x = \frac{a \cdot 100}{g},$$

где x — содержание сухого остатка, % масс.; a — масса сухого остатка без стабилизатора, г; g — навеска латекса, г.

Одновременно делают два параллельных определения, расхождение между ними не должно превышать 0,4 %. Далее, предварительно рассчитав величину сухого остатка исходной эмульсии и латекса при 100%-й степени превращения, определяют степень превращения стирола в каждой пробе:

$$K = \frac{x - x_0}{x_{100} - x_0} 100,$$

где K – степень превращения, %; x_0 – сухой остаток исходной эмульсии, %; x_{100} – сухой остаток латекса при 100 %-й степени превращения, %.

Результаты эксперимента заносят в табл. 1.1 и 1.2. По полученным данным строят кинетическую кривую зависимости степени превращения стирола от времени полимеризации.

Таблица 1.1

Результаты определения сухого остатка

Масса, г								
Номер пробы	пустого бюкса	бюкса с пробой	пробы	бюкса с пробой и раствором стабилизатора	бюкса с пробой и стабилизатором после сушки	сухого остатка (со стабилизатором)	стабилизатора (сухого вещества)	сухого остатка без стабилизатора

Таблица 1.2

Результаты исследования кинетики полимеризации

Номер пробы	Время отбора пробы	Продолжительность полимеризации, мин	Сухой остаток, %	Степень превращения, %

Отчет

Отчет должен содержать цель работы, краткое описание эксперимента, экспериментальные и расчетные результаты.

Экспериментальные и расчетные результаты представляют в виде таблиц со всеми промежуточными значениями и графических зависимостей. Заключительной частью отчета являются выводы по результатам исследований.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие процессы синтеза полимеров могут быть отнесены к полимеризационным?
2. Какие соединения способны вступать в реакцию полимеризации?
3. Перечислите основные стадии процесса цепной полимеризации.
4. Какие элементарные стадии являются обязательными при радикальной полимеризации?
5. Каковы особенности протекания полимеризации в гомофазной и гетерофазной системах?
6. Назовите основные методы проведения процесса полимеризации.
7. Что является активным центром при полимеризации виниловых мономеров в присутствии персульфата калия?

Рекомендуемая литература

1. Кленин В.И., Федусенко И.В. Высокомолекулярные соединения : учебник. — 2-е изд., испр. — СПб. : Лань, 2013. — С. 8–26.
2. Кулезнев В.Н., Шершнева В.А. Химия и физика полимеров : учеб. пособие. — 3-е изд., испр. — СПб. : Лань, 2014. — С. 29–46.
3. Семчиков Ю.Д., Жильцов С.Ф., Зайцев С.Д. Введение в химию полимеров : учеб. пособие. — 2-е изд., стер. — СПб. : Лань, 2014. — С. 33–46.

Лабораторная работа 2

Радикальная сополимеризация

Теоретическая часть

Сополимеризацией называется процесс совместной полимеризации двух или нескольких мономеров с образованием макромолекул, содержащих в основной цепи звенья различных исходных мономеров. Соответствующим подбором исходных мономеров полимерным материалам придаются определенные физико-механические свойства. Соотношение компонентов в составе сополимера зависит от реакционной способности мономеров и радикалов.

Сополимеризация может протекать по ионному и радикальному механизму. В простейшем случае радикальной сополимеризации двух мономеров M_1 и M_2 возможно протекание четырех элементарных реакций роста цепи:

Реакция роста	Скорость реакции роста
$\sim R_1 \cdot + M_1 \rightarrow \sim R_1 \cdot$	$k_{11}[R_1 \cdot][M_1]$
$\sim R_1 \cdot + M_2 \rightarrow \sim R_2 \cdot$	$k_{12}[R_1 \cdot][M_2]$
$\sim R_2 \cdot + M_1 \rightarrow \sim R_1 \cdot$	$k_{21}[R_2 \cdot][M_1]$
$\sim R_2 \cdot + M_2 \rightarrow \sim R_2 \cdot$	$k_{22}[R_2 \cdot][M_2]$

Здесь M_i – мономер i -го типа; $\sim R_i \cdot$ – макрорадикал, оканчивающийся звеном M_i ; k_{ij} – константа скорости присоединения M_i мономера к $\sim R_j \cdot$ радикалу.

Кинетическая обработка приведенной реакционной схемы в квазистационарном приближении позволяет установить связь между составом сополимеров и составом исходной смеси мономеров. В квазистационарном состоянии концентрации радикалов $\sim R_1 \cdot$ и $\sim R_2 \cdot$ постоянны, т. е. скорости перекрестного роста цепи равны между собой:

$$k_{12}[R_1 \cdot][M_2] = k_{21}[R_2 \cdot][M_1]. \quad (2.1)$$

Скорости превращения мономеров при сополимеризации описываются уравнениями:

$$\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[R_1 \cdot][M_1] + k_{21}[R_2 \cdot][M_1],$$

$$\frac{d[M_2]}{dt} = k_{22}[R_2 \cdot][M_2] + k_{12}[R_1 \cdot][M_2].$$

Для отношения скоростей этих реакций получим:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[R_1 \cdot][M_1] + k_{21}[R_2 \cdot][M_1]}{k_{22}[R_2 \cdot][M_2] + k_{12}[R_1 \cdot][M_2]}.$$

Исключая из этого уравнения стационарные концентрации радикалов $[R_1 \cdot]$ и $[R_2 \cdot]$ с помощью условия квазистационарности (2.1), получим выражение

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1](r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2](r_2[M_2] + [M_1])},$$

где $r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$ и $r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$ — так называемые *константы сополимеризации*.

Величины r_1 и r_2 представляют собой отношения констант скоростей присоединения к данному радикалу «своего» и «чужого» мономеров. Значения r_1 и r_2 зависят от химической природы реагирующих мономеров. На начальных стадиях превращения, когда без большой ошибки можно положить концентрации мономеров $[M_1]$ и $[M_2]$ постоянными, состав сополимера будет определяться уравнением:

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]}, \quad (2.2)$$

где $[m_1]$ и $[m_2]$ — концентрации мономерных звеньев в макромолекуле.

Зависимость состава сополимеров от состава смеси мономеров удобно характеризовать диаграммой, представленной на рис. 2.1.

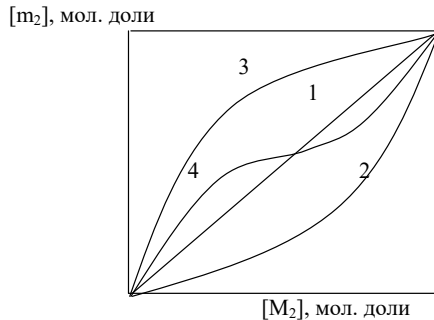


Рис. 2.1. Зависимость состава сополимера от состава смеси мономеров M_1 и M_2 : 1 — $r_1 = r_2 = 1$; 2 — $r_1 > 1, r_2 < 1$; 3 — $r_1 < 1, r_2 > 1$; 4 — $r_1 < 1, r_2 > 1$

Форма получаемых кривых зависит от значений r_1 и r_2 . При этом возможны следующие случаи:

- 1) $r_1 = r_2 = 1$, т. е. для всех соотношений концентраций мономеров в реакционной смеси состав сополимера равен составу исходной смеси;
- 2) $r_1 > 1, r_2 < 1$, т. е. для всех соотношений концентраций мономеров в реакционной смеси сополимер обогащен звеньями M_1 ;
- 3) $r_1 < 1, r_2 > 1$, т. е. для всех исходных соотношений концентраций мономеров сополимер обогащен звеньями M_2 ;
- 4) $r_1 < 1$ и $r_2 < 1$, т. е. при малых содержаниях M_1 в исходной смеси мономеров сополимер обогащен звеньями M_1 , а при большом — звеньями M_2 .

В последнем случае наблюдается склонность к чередованию в сополимере звеньев M_1 и M_2 , которая тем больше, чем ближе к нулю значения r_1 и r_2 . Случай $r_1 > 1$ и $r_2 > 1$, которому должна соответствовать тенденция к раздельной полимеризации мономеров в смеси, на практике не реализуется.

Константы сополимеризации экспериментально определяют несколькими способами. Наиболее простыми являются методы Майо — Льюиса и Файнмана — Росса.

Метод Майо — Льюиса. По этому методу проводят сополимеризацию при различных начальных концентрациях мономеров в исходной смеси и определяют состав полученного сополимера. Пользуясь полученными опытными данными, рассчитывают константы сополимеризации r_1 и r_2 по уравнению

$$r_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left\{ \frac{[m_2]}{[m_1]} \left(1 + \frac{M_1}{M_2} r_1 \right) - 1 \right\}.$$

Каждая сопряженная пара значений $[M_1], [M_2]$ с $[m_1]$ и $[m_2]$ дает прямую линию в системе координат r_1, r_2 . По координатам точки пересечения нескольких прямых определяют константы r_1 и r_2 . Обычно же линии (из-за ошибок эксперимента) не пересекаются в одной точке, а ограничивают некоторую наиболее вероятную область значений r_1 и r_2 , по которой можно вычислить средние величины. Метод Майо — Льюиса применим при степенях конверсии, не превышающих 5–10 %.

Метод Файнмана – Росса. При определении констант сополимеризации уравнение состава (2.2) преобразуют к виду

$$\left(\frac{F}{f}\right) \cdot (f-1) = \frac{r_1 F^2}{f-r_2},$$

где $\frac{[M_1]}{[M_2]} = F$ и $\frac{[m_1]}{[m_2]} = f$.

По опытным данным строят график зависимости $\left(\frac{F}{f}\right) \cdot (f-1)$ от $\frac{F^2}{f}$ и получают прямую линию. Отрезок, отсекаемый прямой линией на оси ординат, равен r_2 , а тангенс угла наклона прямой дает значение r_1 . Константы рассчитывают методом наименьших квадратов. Метод Файнмана – Росса применим для небольших степеней превращения мономеров.

Для больших степеней превращения можно воспользоваться рядом методов, основанных на более общем уравнении состава сополимера. Знание констант сополимеризации позволяет предсказать состав сополимера и распределение мономерных звеньев в цепях при любом соотношении мономеров в смеси. Значения r_1 и r_2 при радикальной сополимеризации, а следовательно, и состав сополимера, обычно слабо зависят от природы растворителя и мало изменяются с температурой.

Рассмотрение констант r_1 и r_2 в рамках теории идеальной реакционной способности приводит к заключению, что $r_1 \cdot r_2 = 1$, т. е. константы скоростей присоединения одного из мономеров к обоим радикалам в одинаковое число раз больше констант скоростей присоединения другого мономера к этим радикалам. Для ряда систем это условие хорошо оправдывается на опыте, и мономерные звенья обоих типов располагаются в макромолекулах по закону случая. Однако для многих систем $r_1 \cdot r_2 < 1$, отклонения связаны с влиянием полярных и пространственных факторов, которые обуславливают тенденцию мономерных звеньев M_1 и M_2 к чередованию в макромолекулах. В пределе, когда $r_1 \cdot r_2 \rightarrow 0$, можно получить регулярно чередующийся сополимер.

Схема «Q – e». Учет полярных факторов был сделан в рамках полуэмпирической схемы, называемой схемой «Q – e», в которой принято, что

$$k_{11} = P_1 Q_1 \exp\{-e_1^2\} \text{ и } k_{12} = P_1 Q_2 \exp\{-e_1 e_2\},$$

где P и Q – параметры, соответствующие энергиям сопряжения в мономере и радикале, согласно теории идеальной реакционной способности; e_1 и e_2 – величины, учитывающие поляризацию реагирующих мономеров и радикалов.

Тогда

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} \exp\{-e_1(e_1 - e_2)\}$$

и аналогично

$$r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} \exp\{-e_2(e_2 - e_1)\}.$$

Используя эту схему, можно оценить относительную реакционную способность мономеров и роль полярных факторов для большого числа пар сополимеризующихся мономеров. За стандартный мономер обычно принимают стирол со значениями $Q = 1$, $e = -0,8$. При сополимеризации стирола с другими мономерами последние характеризуются своими значениями Q и e , что дает возможность предсказать поведение этих мономеров в реакциях сополимеризации с другими мономерами, для которых также установлены значения Q и e . Хотя схема « $Q - e$ » пока не имеет полного теоретического обоснования, практически она оказалась очень полезной. Значения Q и e большинства мономеров собраны в справочной литературе.

Экспериментальная часть

Определение констант сополимеризации стирола с акриловой кислотой

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

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

Оборудование: ампулы или пробирки с пришлифованными пробками – 3 шт.; пипетки на 5 мл – 2 шт.; стаканы химические емкостью 100 мл – 3 шт.; стеклянные палочки – 3 шт.; часовое стек-

ло или чашки Петри — 3 шт.; колбы конические — 3 шт.; термостат; вакуум-сушильный шкаф.

Методика выполнения работы

В три тщательно вымытые и высушенные ампулы помещают по 0,015 г (0,3 % масс.) инициатора — динитрила азо-бис-изомасляной кислоты и наливают по 5 мл смеси стирола и акриловой кислоты следующих мольных составов: 4/1, 1/1, 1/4. Смеси перемешивают до растворения инициатора, затем ампулы продувают инертным газом (азотом или аргоном), запаивают или тщательно закрывают стеклянными пробками и помещают в термостат с температурой $60 \pm 0,5$ °С. Сополимеризацию проводят до конверсии 5–10 %, которую определяют визуально по вязкости системы (реакцию проводят до сиропообразного состояния или появления белого осадка в третьей ампуле). Затем ампулы быстро охлаждают до комнатной температуры, вскрывают и содержимое медленно выливают при перемешивании в стакан с осадителем — 5%-м раствором HCl^* . Пустую ампулу ополаскивают небольшим количеством осадителя, который также выливают в стакан с осажденным полимером. Осадок полимера декантируют, тщательно промывают водой, затем петролейным эфиром и сушат на предварительно взвешенном часовом стекле в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы.

Содержание кислоты в сополимере определяют титрованием растворов сополимеров в диметилформамиде** 0,1 н. спиртовым раствором КОН. Для этого две навески исследуемого полимера (0,3–1,0 г), взвешенного с точностью до 0,0002 г, смешивают с 15–30 мл растворителя и после растворения оттитровывают 0,1 н. раствором щелочи в присутствии фенолфталеина до появления розовой окраски. Из анализа результатов двух проб принимают среднее значение. Параллельно ставят контрольный опыт.

Содержание карбоксильных групп x (в %) рассчитывают по формуле

* В качестве осадителя можно использовать также гексан.

** В качестве растворителя можно использовать также метиловый или этиловый спирт для сополимеров с большим содержанием кислоты и бензол для сополимеров с большим содержанием стирола.

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot f \cdot 0,0045 \cdot 100}{g},$$

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

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

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

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

Полученные результаты сводят в табл. 2.1.

Таблица 2.1

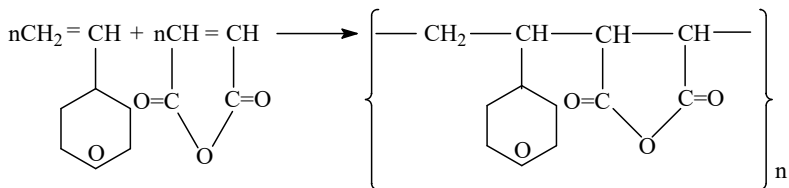
Составы исходных смесей и сополимеров

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

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

Константы сополимеризации можно рассчитать и по методу Файнмана – Росса.

**Радикальная сополимеризация стирола
с малеиновым ангидридом**



Цель работы: получение сополимера стирола с малеиновым ангидридом методом радикальной сополимеризации.

Реактивы: стирол свежеперегнанный; малеиновый ангидрид; пероксид бензоила; бензол свежеперегнанный.

Оборудование: трехгорлая колба вместимостью 100 мл; холодильник шариковый; мешалка; термометр; воронка Бюхнера; баня водяная; вакуум-сушильный шкаф.

Методика выполнения работы

В трехгорлую колбу, установленную на водяной бане и снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, вводят 40 мл бензола, 1,56 г стирола, 1,47 г малеинового ангидрида и 0,02 г пероксида бензоила. Сначала эту смесь перемешивают при комнатной температуре до образования прозрачного раствора, а затем, продолжая перемешивание, нагревают до кипения. Постепенно образуется осадок полимера.

Через 1 час смесь охлаждают, отделяют полученный продукт на воронке Бюхнера и сушат его при 55–60 °С в вакуум-сушильном шкафу.

Выход сополимера – около 3 г. Он растворяется в диоксане, тетрагидрофуране, диметилформамиде, но нерастворим в бензоле, хлороформе, метаноле. Омылением этого сополимера можно получить соответствующую поликислоту.

Отчет

Отчет должен содержать цель работы, краткое описание эксперимента, экспериментальные и расчетные результаты.

Экспериментальные и расчетные результаты представляют в виде таблиц со всеми промежуточными значениями и графических зависимостей. Заключительной частью отчета являются выводы по результатам исследований.

Вопросы для самоконтроля

1. От каких факторов зависит состав сополимера при радикальной сополимеризации?
2. При радикальной сополимеризации стирола (А) и винилацетата (В) $r_A = 55$, а $r_B = 0,01$. Какой структуры образуется сополимер, если мономерная смесь имеет состав 1:1?
3. Какие значения констант сополимеризации соответствуют раздельной полимеризации мономеров в смеси?
4. При каком значении произведения констант сополимеризации можно получить регулярно чередующийся сополимер?
5. Какой продукт образуется при сополимеризации смеси стирола и метилметакрилата в присутствии пероксида бензоила ($r_1 = 0,52$; $r_2 = 0,46$; соотношение мономеров 1:1)?
6. Чем однозначно определяется состав сополимера, образующегося на начальных стадиях превращения при радикальной сополимеризации стирола с метилметакрилатом в растворе?

Рекомендуемая литература

1. Кленин В.И., Федусенко И.В. Высокомолекулярные соединения : учебник. – 2-е изд., испр. – СПб. : Лань, 2013. – С. 41–46.
2. Кулезнев В.Н., Шершнева В.А. Химия и физика полимеров : учеб. пособие. – 3-е изд., испр. – СПб. : Лань, 2014. – С. 70–79.
3. Семчиков Ю.Д., Жильцов С.Ф., Зайцев С.Д. Введение в химию полимеров : учеб. пособие. – 2-е изд., стер. – СПб. : Лань, 2014. – С. 61–77.

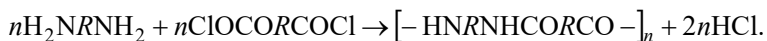
Лабораторная работа 3 Поликонденсация

Теоретическая часть

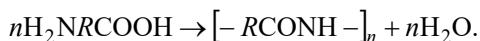
Поликонденсация – это процесс образования высокомолекулярных соединений из би- или полифункциональных мономеров, при котором рост полимерных цепей происходит путем химического взаимодействия функциональных групп как исходных молекул, так и молекул, получающихся в ходе реакции, и сопровождается выделением низкомолекулярного продукта. Поликонденсация бифункциональных мономеров называется линейной и приводит к образованию линейных полимеров. Поликонденсация, в которой участвует хотя бы один мономер, имеющий более двух функциональных групп, называется трехмерной, в этом случае образуются пространственно сшитые полимеры. Выделяют также циклополиконденсацию, при которой продукт линейной поликонденсации подвергается внутримолекулярной циклизации. По типу и числу участвующих в реакции мономеров различают гомополиконденсацию, в которой участвует минимально возможное число типов мономеров – один или два, и сополиконденсацию.

При поликонденсации часто возможны обратная и различные обменные реакции. В зависимости от вклада этих реакций (значения константы равновесия) различают равновесную (обратимую) поликонденсацию, когда вклад указанных, особенно обратной, реакций велик, и неравновесную (необратимую) поликонденсацию, когда эти реакции не оказывают практически влияния на процесс образования полимера.

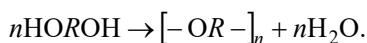
В качестве мономеров в поликонденсации используют соединения, содержащие не менее двух функциональных групп, способных участвовать в обменных реакциях или реакциях замещения. Их можно разделить на три основных типа. К первому типу относятся мономеры, содержащие в молекулах одинаковые функциональные группы, не способные в определенных условиях реагировать между собой, например диамины или дихлорангидриды карбоновых кислот. Полимер в этом случае образуется в результате поликонденсации разных мономеров, способных взаимодействовать друг с другом:



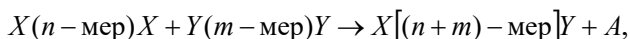
Ко второму типу относятся мономеры, содержащие различные функциональные группы, которые способны реагировать друг с другом, приводя к образованию полимера, например гидроксикислоты или аминокислоты:



К третьему типу относятся мономеры, содержащие одинаковые функциональные группы, способные реагировать между собой в данных условиях, например гликоли, поликонденсация которых приводит к образованию простых полиэфиров:



В общем виде схема основной реакции поликонденсации — роста цепи — может быть представлена следующим образом:



где n и m — любое целое число, включая единицу; X и Y — исходные функциональные группы; A — низкомолекулярный продукт поликонденсации.

При этом взаимодействие мономеров друг с другом или с образовавшимися олигомерами и последних между собой подчиняется практически одним и тем же законам.

Поскольку при поликонденсации мономеры исчерпываются уже при невысоких степенях завершенности реакции, рост цепи высокомолекулярного полимера происходит преимущественно в результате многократного соединения между собой олигомерных или полимерных молекул по концевым функциональным группам. При этом число молекул в системе уменьшается. В этом состоит ступенчатый характер поликонденсации. Уменьшается в ходе поликонденсации и количество исходных функциональных групп — реакционных центров, хотя в ряде случаев образующиеся при поликонденсации связи реагируют как между собой, так и с исходными реакционными центрами. Росту полимерной цепи при равновесной поликонденсации сопутствует обратная реакция полимера с выделяющимся низкомолекулярным продуктом, что ограничивает молекулярную массу полимера.

Предельно достижимая степень полимеризации при равновесной поликонденсации определяется термодинамическими факторами и может быть выражена уравнением

$$P_n = \sqrt{\frac{K_p}{[A]}}$$

где K_p — константа конденсационного равновесия; $[A]$ — концентрация низкомолекулярного продукта реакции, находящегося в равновесии с полимером.

Из этого соотношения следует, что для получения высокомолекулярных полимеров равновесную поликонденсацию следует проводить в условиях, максимально благоприятствующих удалению или связыванию низкомолекулярного продукта, например в вакууме, в токе инертного газа, при высоких температурах.

При поликонденсации функциональные группы мономеров, олигомеров и полимерных цепей расходуются не только на рост цепи, но и на побочные реакции (реакции с примесями или со специально введенными в процесс веществами, декарбоксилирование карбоновых кислот и др.), что также лимитирует молекулярную массу образующегося полимера. К побочным реакциям относятся также циклизация и обменные реакции. Циклизация может быть внутримолекулярной, когда кольца образуются при реакции функциональных групп одной молекулы, или межмолекулярной при взаимодействии двух или более молекул одинаковой или различной природы. Возможность циклизации определяется соотношением двух факторов: снижения вероятности образования цикла при увеличении его размера и напряженности цикла, которая уменьшается при увеличении его размера вплоть до 6-членного, возрастает при изменении числа членов от 6 до 9–11, а затем вновь снижается при переходе к еще большим циклам. Циклообразованию способствует проведение реакции в сильно разбавленных растворах.

Обменные реакции особенно эффективны при повышенных температурах реакции. Их делят на два основных типа:

- 1) реакции обмена образовавшихся при поликонденсации групп (сложноэфирной, амидной или др.) с функциональными группами мономеров или примесей (например алкоголиз, ацидолиз, аминолиз);

2) реакции межцепного обмена между образовавшимися при поликонденсации одно- или разнотипными группами (например эфирилиз, амидолиз). Эффективность обменных реакций зависит от соотношения скоростей основной и побочных реакций. Обменные реакции могут существенно влиять на молекулярную массу и ММР поликонденсационного полимера, микроструктуру сополимера.

Ограничение роста полимерной цепи может быть обусловлено и чисто физическими причинами, например преждевременным выпадением полимера из реакционной среды в осадок при поликонденсации в растворе.

Обычно при рассмотрении механизма поликонденсации принимают, в соответствии с экспериментом, что реакционная способность функциональных групп не зависит от длины молекулярной цепи, которой она принадлежит, и от вязкости реакционной среды, которая сильно возрастает при поликонденсации. Принятие этих допущений позволяет при рассмотрении кинетики пользоваться единой константой скорости реакции конденсации и заменять концентрации всех молекул концентрациями функциональных групп. При этом описание кинетики поликонденсации становится таким же, как кинетики аналогичных реакций низкомолекулярных соединений.

Кинетические параметры равновесной и неравновесной реакций сильно различаются. Равновесные реакции характеризуются относительно малыми скоростями реакций (константа скорости 10^{-3} – 10^{-5} л/(моль · с)) и довольно высокими значениями энергии активации (80–160 кДж/моль). Они могут быть как экзо-, так и эндотермическими. Для неравновесной поликонденсации характерны в основном высокие скорости реакций (константа скорости до 10^5 л/(моль · с)) и низкие значения энергии активации (8–40 кДж/моль). Эти процессы, как правило, сильно экзотермичны.

Средняя степень полимеризации образующегося полимера выражается в виде

$$\bar{P}_n = \frac{1}{(1-q)},$$

где $q = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0}$ – глубина превращения, C_0 и C_t – начальная и текущая концентрации функциональных групп.

Из уравнения следует, что степень полимеризации однозначно определяется глубиной превращения; высокомолекулярные продукты могут получаться только при степенях превращения, близких к 1 ($q > 0,95$). При меньших конверсиях образуются лишь олигомерные вещества (в отличие от цепной полимеризации, при которой высокомолекулярные продукты могут образовываться уже при самых малых степенях превращения).

Необходимым условием образования высокомолекулярного полимера при линейной поликонденсации является стехиометрическое соотношение реагирующих функциональных групп. При отклонении от этого соотношения обычно образуются более низкомолекулярные полимеры. Степень полимеризации полимера, синтезируемого при избытке (или недостатке) одного из мономеров, может быть определена по уравнению:

$$\bar{P}_n = \frac{1+r}{1+r-2rq},$$

где $r = \frac{C_x}{C_y} < 1$ — отношение исходных концентраций функциональных групп.

Выбор способа проведения поликонденсации определяется физико-химическими свойствами исходных веществ и образующихся полимеров, а также технологическими требованиями. По фазовому состоянию реакционной системы способы проведения поликонденсации делят на поликонденсацию в расплаве, поликонденсацию в растворе и межфазную поликонденсацию, по температуре — на высокотемпературную и низкотемпературную. Высокотемпературная поликонденсация является преимущественно равновесной, низкотемпературная — преимущественно неравновесной.

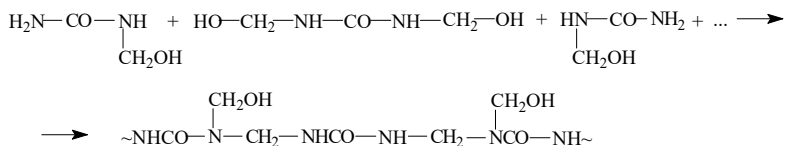
Процессы поликонденсации широко используют для получения крупнотоннажных полимеров — сложных полиэфиров, полиамидов, поликарбонатов, феноло- и карбамидоформальдегидных смол.

Процесс образования карбамидоформальдегидных смол, широко применяемых в качестве клеевых и пропиточных материалов в производстве древесных пластиков, полимерных композиций различного назначения и др., основан на взаимодействии карбамида с формальдегидом. Первичными продуктами этого взаимодействия

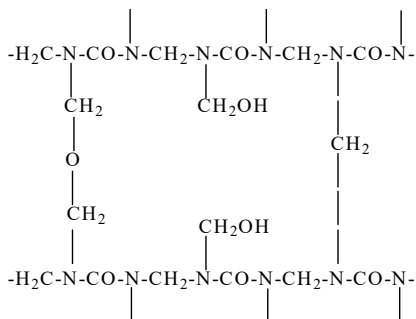
при нагревании в нейтральной или слабощелочной среде являются моно- и диметиллолмочевины:



Дальнейший процесс поликонденсации протекает за счет реакции метилольных групп с атомами водорода при азоте и приводит к образованию линейных олигомеров:



При дальнейшем нагревании в кислой среде происходит образование сетчатых полимеров и отверждение смолы:



Сетчатые полимеры бесцветны, устойчивы к органическим растворителям и маслам, светостойки и легко окрашиваются, однако имеют ряд недостатков: пониженную водостойкость, хрупкость, выделение свободного формальдегида. С целью устранения этих недостатков, а также придания требуемых свойств, например увеличения гидрофобности и адгезии, карбамидоформальдегидные смолы модифицируют путем добавления в реакцию смесь одно- и многоатомных спиртов, аминов, производных карбоновых кислот, а также различные высокомолекулярные соединения.

Применяют карбамидоформальдегидные смолы в качестве связующих веществ в производстве древесно-стружечных плит, основы для клея при производстве фанеры и других деревянных изделий. Их используют при производстве синтетического шпона и влаго-

стойкой бумаги, в текстильной промышленности для аппретирования тканей (придания им несминаемости). Карбамидоформальдегидные смолы, модифицированные бутанолом, используют для получения алкидных лакокрасочных материалов, смолы, модифицированные фурфуролом, — как связующие в литейном производстве при получении отливок из чугуна, стали и алюминия.

Экспериментальная часть

Поликонденсация карбамида с формальдегидом

Цель работы: получение карбамидоформальдегидной смолы, определение ее «жизнеспособности» и времени отверждения.

Оборудование: трехгорлая колба вместимостью 100 мл; холодильник шариковый; термометр; рН-метр; стакан вместимостью 50 мл; палочка стеклянная; баня водяная; пробирки диаметром 16 мм; секундомер.

Реактивы: карбамид — 9 г; формальдегид, 36%-й раствор — 25 мл; NaOH, 2 н. раствор; NH_4Cl , 20%-й раствор; универсальный индикатор.

Методика выполнения работы

В реакционную колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, загружают 25 мл 36%-го раствора формальдегида, рН которого доводят до значения 7,0 добавлением 2 н. раствора едкого натра, и добавляют 9 г карбамида. После полного растворения карбамида проверяют рН раствора (он должен составлять 7,0) и содержимое колбы нагревают так, чтобы довести его до кипения в течение 10–15 мин. Момент достижения 70°C принимают за начало первой стадии конденсации, которая при спокойном кипении раствора продолжается 30 мин. Перед окончанием этой стадии проверяют значение рН раствора, которое должно равняться 6,2–6,4.

В результате проведенной конденсации получают 35–36%-й водный раствор олигомера. Его концентрируют до 60%-го содержания твердого продукта путем отгонки 15 мл воды в вакууме водоструйного насоса при температуре не выше 60°C .

Определение «жизнеспособности» смолы. В фарфоровой чашке или стакане взвешивают 5,0 г смолы, добавляют 0,25 мл водного раствора хлористого аммония и тщательно перемешивают. Приготовленный раствор при периодическом перемешивании выдерживают при комнатной температуре до начала желатинизации. Время от момента добавления хлористого аммония до начала желатинизации раствора определяет его «жизнеспособность».

Определение времени отверждения. В стакане взвешивают 5 г смолы, добавляют 0,25 мл водного раствора хлористого аммония и тщательно перемешивают стеклянной палочкой в течение 5 мин. Затем переносят 2 г полученного раствора в пробирку, опускают ее в кипящую водяную баню и укрепляют таким образом, чтобы уровень раствора в пробирке был ниже уровня воды в водяной бане на 10–20 мм. Включают секундомер. Клеевой раствор непрерывно энергично перемешивают палочкой до начала его желатинизации, в этот момент секундомер выключают. За время отверждения карбамидоформальдегидной смолы принимают время в секундах с момента погружения пробирки в кипящую воду до момента потери текучести клеевого раствора.

За результат испытания принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, допускаемое расхождение между которыми не должно превышать 2 секунд.

Отчет

Отчет должен содержать цель работы, краткое описание эксперимента, экспериментальные и расчетные результаты. Заключительной частью отчета являются выводы по результатам исследований.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие процессы синтеза полимеров могут быть отнесены к поликонденсационным?
2. Какие соединения способны вступать в реакцию поликонденсации?
3. Какими факторами определяется длина материальной цепи полимера в процессе поликонденсации?

4. Как влияет степень завершенности реакции поликонденсации на молекулярную массу и полидисперсность полимера?
5. Что приводит к уменьшению длины полимерной цепи в процессе равновесной поликонденсации?
6. Каким образом можно увеличить молекулярную массу продукта линейной обратимой поликонденсации при данной степени превращения?
7. Какими способами осуществляют проведение реакций поликонденсации?
8. При каких условиях проведения реакции поликонденсации возрастает вероятность циклизации?

Рекомендуемая литература

1. Кленин В.И., Федусенко И.В. Высокомолекулярные соединения : учебник. – 2-е изд., испр. – СПб. : Лань, 2013. – С. 50–60.
2. Кулезнев В.Н., Шершнева В.А. Химия и физика полимеров : учеб. пособие. – 3 изд., испр. – СПб. : Лань, 2014. – С. 80–94.
3. Семчиков Ю.Д., Жильцов С.Ф., Зайцев С.Д. Введение в химию полимеров : учеб. пособие. – 2-е изд., стер. – СПб. : Лань, 2014. – С. 78–86.

Лабораторная работа 4

Химическая модификация полимеров

Теоретическая часть

Модификация полимеров — это направленное изменение свойств материалов, при котором им придается определенный комплекс физико-механических характеристик. Различают структурную и химическую модификацию.

Структурная модификация — изменение физических свойств полимера, его надмолекулярной структуры без изменения химического строения и степени полимеризации, например путем ориентации, направленной кристаллизации и других физических воздействий.

Химическая модификация — изменение химического состава и свойств полимера при введении в состав макромолекулы фрагментов иной природы.

Для проведения химической модификации применяются следующие реакции:

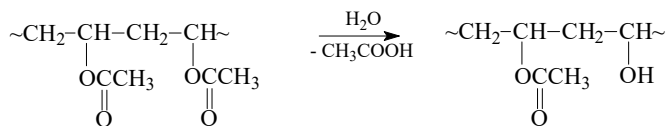
1. Реакции полимера с низкомолекулярным соединением (модификатором), не способным к полимеризации или поликонденсации в выбранных условиях. К ним относятся процессы, не сопровождающиеся изменением длины цепи (полимераналогичные превращения, внутримолекулярные реакции, реакции концевых групп), и сшивающие макромолекул низкомолекулярными соединениями.

2. Реакции полимера с мономером, при которых генерируются растущие цепи, взаимодействующие с полимером с образованием разветвленных или пространственных структур.

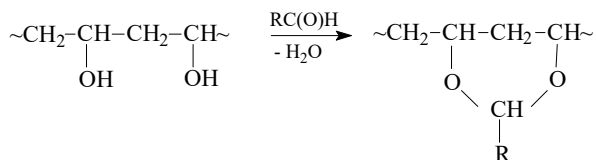
3. Реакции полимера с высокомолекулярным модификатором.

Полимераналогичные превращения — это химические реакции функциональных групп полимера с низкомолекулярными соединениями, протекающие без разрыва химических связей основной цепи макромолекулы; при этом фрагменты низкомолекулярного реагента входят в состав образующегося полимера. Эти реакции широко применяются для модификации полимеров. На их использовании основано промышленное получение простых и сложных эфиров целлюлозы, хлорирование, сульфохлорирование и фосфорилирование полиэтилена.

При многих полимераналогичных превращениях может происходить частичное превращение исходных функциональных групп, например при гидролизе поливинилацетата:



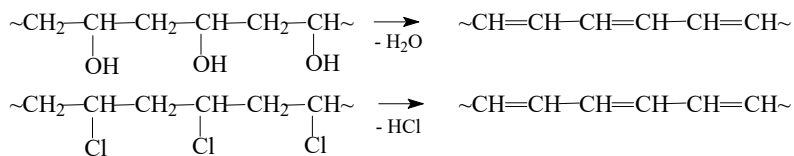
При взаимодействии функциональных групп с низкомолекулярным реагентом может происходить образование в макромолекуле циклических звеньев, например при получении ацеталей поливинилового спирта:



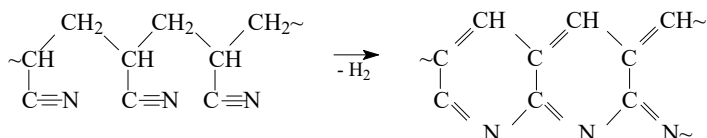
Полимераналогичные превращения полимеров позволяют создавать новые классы высокомолекулярных соединений и в широком диапазоне изменять свойства и области применения полимеров.

Внутримолекулярные реакции. Реакции этого типа обусловлены внутримолекулярными перегруппировками либо взаимодействием функциональных групп или атомов одной макромолекулы. Они приводят к изменению химического состава полимера без существенного изменения степени полимеризации.

Внутримолекулярные превращения происходят под действием физических факторов (излучения, тепла, света) или химических реагентов. При этом в отличие от полимераналогичных превращений химические реагенты, вызывающие внутримолекулярные превращения, не входят в состав полимерной цепи. К внутримолекулярным реакциям относятся дегидратация, ангидридикация, дегидрохлорирование, декарбоксилирование и др. Так, при дегидратации поливинилового спирта или при дегидрохлорировании поливинилхлорида получается поливинилен – полимер, содержащий систему сопряженных связей и обладающий полупроводниковыми свойствами:



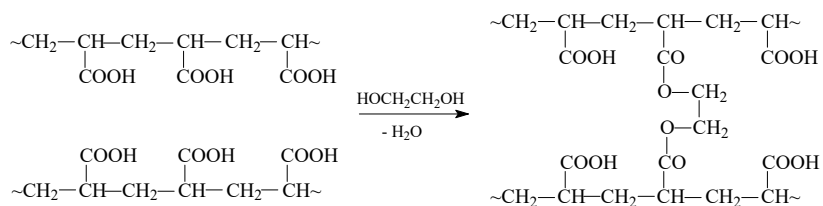
Особое место среди этих реакций занимает внутримолекулярная циклизация при нагревании:



Такой циклический полимер обладает повышенной термостойкостью и полупроводниковыми свойствами.

Таким образом, путем внутримолекулярных превращений можно широко изменять свойства известных полимеров.

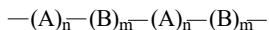
Межмолекулярные реакции. Реакции этого типа протекают либо непосредственно между макромолекулами, либо при участии низкомолекулярного агента. Наличие в макромолекулах карбоксильных, гидроксильных, амидных, эпоксидных групп позволяет легко осуществить их «сшивание» даже малыми количествами реагентов-модификаторов. К таким реакциям относятся, например, реакции отверждения, вулканизации, образования трехмерных полимеров из олигомеров. Так, при действии двухатомных спиртов на полиакриловую кислоту можно получить пространственный полимер следующего строения:



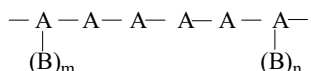
Образование пространственной структуры сопровождается потерей растворимости и способности плавиться, а также изменением всех физико-механических свойств полимера.

Блок-сополимеризация и привитая сополимеризация. Методами химической модификации полимеров являются блок- и привитая сополимеризация. В отличие от статистических сополимеров блок- и привитые сополимеры содержат длинные отрезки (блоки) разнородных последовательных звеньев.

Блок-сополимеры состоят из линейных макромолекул



Привитые сополимеры состоят из разветвленных макромолекул:



Поскольку отрезки разнородных по химическому составу звеньев в блок- и привитых сополимерах достаточно велики, то эти сополимеры проявляют свойства обоих исходных компонентов. Например, прививка поливинилацетата к политетрафторэтилену придает последнему адгезионные свойства и способность к окрашиванию (свойства, характерные для поливинилацетата), сохраняя при этом высокую температуру плавления исходного полимера. Химическое соединение аморфных и кристаллических полимеров, гидрофильных и гидрофобных полимеров и т. п. позволяет получать материалы с новыми свойствами, которыми не обладают механические смеси гомополимеров.

Один из способов получения привитых сополимеров основан на использовании так называемых макромолекулярных инициаторов, т. е. полимеров, содержащих активные группы, способные при определенных условиях вызывать полимеризацию введенного в систему мономера. Для этого, например, полимер окисляют (кислородом или озоном) либо облучают частицами высокой энергии (γ -лучи, быстрые электроны, нейтроны и др.) Образовавшиеся в полимере перекисные группы при нагревании распадаются, генерируя макрорадикалы, которые осуществляют прививку.

Второй способ получения привитых сополимеров – передача цепи через полимер. Для осуществления этой реакции необходимо, чтобы в макромолекулах имелись активные группы (подвижные атомы водорода или галогена у третичного атома углерода или азота в основной цепи, ненасыщенные связи и т. д.), которые под дей-

ствием инициатора или растущего радикала могли бы образовывать активные центры, способные инициировать реакцию прививки. Недостатком перечисленных способов прививки является то, что одновременно с образованием привитого сополимера образуются и гомополимеры, отделить которые от сополимера очень трудно.

Эффективным способом получения привитых сополимеров, при котором гомополимеры не образуются, является проведение реакции в присутствии окислительно-восстановительных систем. Однако эта реакция применима только для водорастворимых полимеров или для проведения ее в эмульсии.

Блок- и привитые сополимеры можно получать реакцией конденсации полимеров, содержащих разнородные, но способные взаимодействовать функциональные группы, например группы -ОН и -СООН. Если функциональные группы являются концевыми, то в результате конденсации будет образовываться блок-сополимер, а если функциональные группы расположены в середине макромолекулы, то продуктом реакции будет привитой сополимер.

Для модификации полимеров используют также механохимический способ. При воздействии механических нагрузок на полимер связи С—С разрываются с образованием свободных радикалов, которые при добавлении к ним мономера могут инициировать реакции блок- и привитой сополимеризации, однако ее трудно регулировать.

Подбирая соответствующим образом компоненты, можно получить блок- и привитые сополимеры практически любого состава.

Экспериментальная часть

Получение поливинилбутираля

Цель работы: получение поливинилбутираля полимераналогичным превращением поливинилового спирта в водной среде.

Реактивы: поливиниловый спирт; серная кислота ($\rho = 1,84$ г/мл); масляный альдегид; вода дистиллированная; хлорид бария, 10%-й раствор.

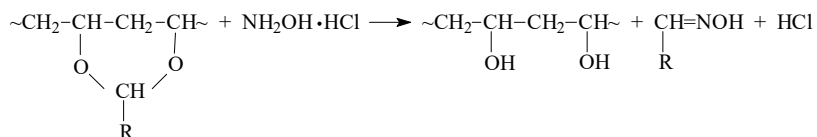
Оборудование: колба трехгорлая на 250 мл; обратный холодильник; капельная воронка; термометр.

Методика выполнения работы

В реакционную колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой с глицериновым затвором, наливают 100 г воды, нагревают ее до 70–80 °С и при перемешивании порциями (по мере растворения) добавляют 10 г поливинилового спирта в течение 40–50 мин. Затем реакционную смесь охлаждают до 40 °С, добавляют 0,6 г серной кислоты и при перемешивании через капельную воронку вводят 9,8 г масляного альдегида. Реакцию проводят при интенсивном перемешивании при 60 °С, по мере протекания ацетилирования поливинилбутираль выпадает на дно колбы. После охлаждения поливинилбутираль отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают теплой водой до отсутствия ионов SO_4^{2-} (проба с BaCl_2). Полимер подсушивают на воздухе и затем сушат в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы.

После сушки определяют выход полимера, содержание ацетальных групп и рассчитывают массовый и мольный состав поливинилбутираля.

Метод определения ацетальных групп основан на взаимодействии солянокислого гидроксилamina и ацеталей с последующим титрованием выделяющегося HCl щелочью:



Для определения ацетальных групп навеску (1,5–2,0 г) измельченного и высушенного поливинилацетата, взвешенную с точностью до 0,0002 г, помещают в колбу, приливают 50 мл спирта и нагревают на водяной бане с обратным холодильником до растворения или сильного набухания полимера. Если анализируемый полимер не растворяется в спирте, то в качестве растворителя применяют водно-спиртовую смесь. Оптимальное соотношение спирта и воды в смеси подбирают опытным путем. Затем добавляют 25 мл 1 н. раствора (спиртового или водного) солянокислого гидроксилamina и смесь нагревают с обратным холодильником при легком кипении 1,5–2 часа. Для растворения осадка поливинилового спирта через

верх холодильника в колбу наливают около 100 мл воды, содержащее колбы перемешивают и снова нагревают до растворения поливинилового спирта (10–15 мин). Раствор охлаждают и титруют щелочью (0,5 н. раствор) в присутствии 4–5 капель бромфенолового синего до перехода желтой окраски в серую. Параллельно ставят контрольный опыт.

Анализируют две навески. Из полученных результатов принимают среднее значение. Предварительно определяют кислотное число поливинилацетата и вносят соответствующую поправку.

Кислотное число характеризуется числом мг КОН, необходимым для нейтрализации карбоксильных групп, содержащихся в 1 г анализируемого полимера. Кислотное число (к. ч.) рассчитывают по формуле

$$\text{к.ч.} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot f \cdot 0,00561 \cdot 1000}{g},$$

где V_1 — объем 0,1 н. раствора щелочи, израсходованного на титрование анализируемой пробы в присутствии фенолфталеина до появления розовой окраски, мл; V_2 — объем 0,1 н. раствора щелочи, израсходованного на титрование контрольной пробы, мл; f — поправочный коэффициент 0,1 н. раствора щелочи; 0,00561 — титр 0,1 н. раствора щелочи, г/мл; g — навеска вещества, г.

Содержание ацетальных групп x (в %) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2 - V_3) \cdot f \cdot K \cdot 100}{g},$$

где V_1 — объем 0,5 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование анализируемой пробы, мл; V_2 — объем 0,5 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование контрольной пробы, мл; V_3 — поправка на кислотность ацетата, мл; f — поправочный коэффициент 0,5 н. раствора NaOH; K — количество ацетальных групп, соответствующее 1 мл точно 0,5 н. раствора NaOH, г ($K = \frac{0,5M}{1000}$, где M — молекулярная масса ацетальной группы —O—CHR—O—; g — навеска вещества, г).

Получение поливинилформаль

Цель работы: получение поливинилформаль путем полимераналогичного превращения поливинилового спирта.

Реактивы: поливиниловый спирт; формалин; дистиллированная вода; хлористоводородная кислота ($d = 1/19 \text{ г/см}^3$).

Оборудование: прибор (см. рис. 4.1); колба Бунзена; чашка Петри.

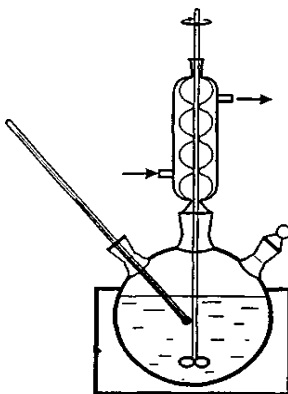


Рис. 4.1. Прибор для получения поливинилформаль
(источник – Lektsii.org)

Методика выполнения работы

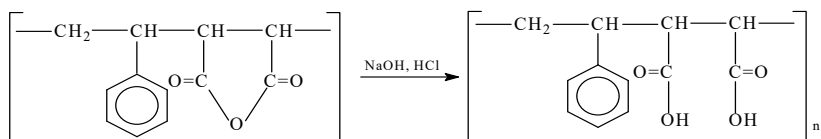
В реакционную колбу (рис. 4.1) наливают 30 мл дистиллированной воды, нагревают ее до 70–80 °С и при перемешивании порциями (по мере растворения) добавляют 2,5 г поливинилового спирта. В полученный раствор при 60 °С загружают 6,25 г формалина, а затем 1–2 мл HCl. Ацеталирование проводят при интенсивном перемешивании по следующему режиму:

Температура, °С	60	60–75	75–90	90
Время, ч	0,5	0,5	0,25	0,25

Полученный поливинилформаль промывают в колбе теплой водой (35–40 °С), сушат до постоянной массы на воздухе в течение

недели, после чего рассчитывают выход поливинилформалия в % от теоретического.

Омыление сополимера стирола с малеиновым ангидридом



Цель работы: получение сополимера стирола с малеиновой кислотой путем полимераналогичного превращения.

Реактивы: сополимер стирола с малеиновым ангидридом; NaOH, 2 н. раствор; HCl, 2 н. раствор; бензол; диоксан.

Оборудование: колба круглодонная вместимостью 150 мл; холодильник шариковый; стакан химический вместимостью 1000 мл; баня водяная; вакуум-сушильный шкаф.

Методика выполнения работы

В круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, нагревают на водяной бане 2 г сополимера стирола с малеиновым ангидридом с 50 мл раствора едкого натра. После 10 мин нагревания быстро растворившегося сополимера полученный раствор выливают в химический стакан, в который заранее налито 500 мл раствора соляной кислоты. Отделяют выпавшую полимерную кислоту.

Для очистки ее растворяют при нагревании в диоксане и высаживают бензолом. Отделив полученный продукт, его сушат при 55 °С в вакуум-сушильном шкафу. Поликислота растворима в горячей воде, такой раствор показывает кислую реакцию.

Отчет

Отчет должен содержать цель работы, краткое описание эксперимента, экспериментальные и расчетные результаты. Заключительной частью отчета являются выводы по результатам исследований.

Вопросы для самоконтроля

1. Что называется химической модификацией полимеров?
2. Какие реакции полимеров относятся к полимераналогичным превращениям?
3. Какие превращения полимеров относятся к внутримолекулярным реакциям?
4. Какие превращения полимеров относятся к межмолекулярным реакциям?
5. Каким способом можно получить блок-сополимер бутадиена и стирола?
6. Как получить прививкой сополимер полиэтилентерефталата и полиакриловой кислоты?

Рекомендуемая литература

1. Кленин В.И., Федусенко И.В. Высокомолекулярные соединения : учебник. — 2-е изд., испр. — СПб. : Лань, 2013. — С. 66–79.
2. Кулезнев В.Н., Шершнеv В.А. Химия и физика полимеров : учеб. пособие. — 3 изд., испр. — СПб. : Лань, 2014. — 368 с. — С. 245–281.
3. Семчиков Ю.Д., Жильцов С.Ф., Зайцев С.Д. Введение в химию полимеров : учеб. пособие. — 2-е изд., стер. — СПб. : Лань, 2014. — С. 93–101.

Лабораторная работа 5 Деструкция полимеров

Теоретическая часть

В процессе эксплуатации и переработки полимерные материалы подвергаются совместному воздействию различных факторов — тепла, света, кислорода воздуха, радиации, химических реагентов, механических сил, а также микроорганизмов. При этом протекают различные физические и химические процессы, приводящие к ухудшению физико-механических свойств полимера. Чаще всего ухудшение эксплуатационных характеристик полимеров вызывается разрывом химических связей в основной цепи макромолекулы и уменьшением их молекулярной массы.

Деструкция полимеров — это разрушение макромолекул под действием различных физических и химических агентов. В результате деструкции, как правило, уменьшается молекулярная масса полимера, изменяется его строение, а также физические и механические свойства; полимер становится непригодным для практического использования. Следовательно, этот процесс является нежелательной побочной реакцией при химических превращениях, переработке и эксплуатации полимеров. В то же время реакции деструкции в химии высокомолекулярных соединений играют и положительную роль. Эти реакции используют для получения ценных низкомолекулярных веществ из природных полимеров (например аминокислот из белков, глюкозы из крахмала), а также для частичного снижения молекулярной массы полимеров с целью облегчения их переработки. С помощью некоторых деструктивных процессов можно определять строение исходных полимеров и сополимеров. Процессы, приводящие к разрыву химических связей в макромолекулах, используют для синтеза привитых и блок-сополимеров.

Следовательно, знание механизма и основных закономерностей процессов деструкции необходимо для их регулирования, с тем чтобы интенсифицировать в тех случаях, когда деструкция желательна, и подавить или свести к минимуму, когда она нежелательна, в частности, при переработке и эксплуатации полимеров.

Исследование механизма и кинетики деструкции полимеров показывает, что специфическое поведение высокомолекулярных соединений в этих процессах обусловлено двумя основными причинами. Во-первых, в макромолекулах нередко встречаются структурные нарушения, связанные с неоднородностью строения макромолекул и не учитываемые в химической формуле повторяющегося звена, которые могут стать центрами инициирования процессов деструкции. Во-вторых, некоторые нецепные реакции, типичные для низкомолекулярных соединений, в полимерах вследствие цепного строения макромолекул протекают по цепному механизму.

В зависимости от природы агента, вызывающего разрыв полимерной цепи, различают физическую и химическую деструкцию.

Физическая деструкция осуществляется под действием физических факторов: тепла (термическая деструкция), света (фотохимическая деструкция), ионизирующего излучения (радиационная деструкция), в результате механического разрушения макромолекул при дроблении, истирании (механохимическая деструкция) и др.

Химическая деструкция происходит под действием химических реагентов (окисление, гидролиз, ацидолиз, аминолиз и др.), а также под действием ферментов.

Поскольку в процессе переработки и эксплуатации полимеры обычно подвергаются совместному воздействию как физических, так и химических факторов, это значительно осложняет строгую идентификацию исходного фактора или агента, вызывающего деструкцию. Поэтому целесообразнее классифицировать процессы деструкции, основываясь на существенных особенностях их механизма.

В зависимости от механизма различают два типа деструкции полимеров: деструкцию по закону случая и цепную деструкцию.

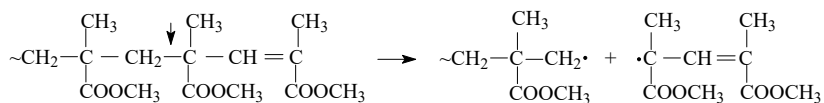
Деструкция по закону случая происходит путём независимых разрывов связей в основной цепи (главным образом в гетероцепных полимерах – полиамидах, полисахаридах и др.) с образованием макромолекул меньшей длины. В конечном итоге при деструкции могут образоваться мономерные соединения. Как правило, деструкция по закону случая протекает под влиянием химических реагентов (кислот, щелочей и т. д.) с разрывом связей «углерод – гетероатом». Этот тип деструкции характерен для поликонденсационных полимеров.

Цепная деструкция — это процесс распада полимерной цепи, в котором каждый активный центр радикального или ионного типа, образовавшийся в результате реакции инициирования, вызывает несколько актов разрыва связей в основной цепи.

Обычно инициирование цепной деструкции происходит под влиянием физических факторов — тепла, света, радиации, а также под действием свободных радикалов или ионов. При этом процесс может идти вплоть до образования мономера, выход которого определяется химической природой полимера и условиями деструкции.

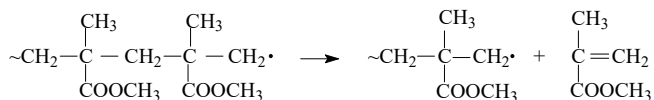
Частным случаем деструкции является *деполимеризация* — процесс последовательного отщепления мономерных звеньев от полимерной цепи, сопровождающийся образованием мономера. Деполимеризация с преимущественным образованием мономера характерна для полимеров, содержащих четвертичный атом углерода и имеющих относительно невысокую теплоту полимеризации (40–60 кДж/моль), например полиметилметакрилата или поли- α -метилстирола.

Инициирование термической деструкции этих полимеров чаще всего происходит с концов макромолекул, где имеются двойные связи:



Наиболее слабым звеном в основной цепи полимера является связь, отмеченная стрелкой, так как разрыв этой связи приводит к образованию относительно стабильного аллильного радикала. Кроме того, возможно инициирование деполимеризации и за счет разрыва любой связи в основной цепи.

Развитие цепи заключается в последовательном отщеплении молекул мономера от образующихся в результате инициирования макрорадикалов:

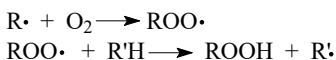


Реакции обрыва цепи при деполимеризации происходят так же, как и при полимеризации, т. е. путем рекомбинации или диспропорционирования макрорадикалов.

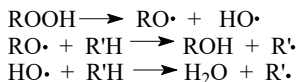
Как уже отмечалось, полимерные материалы обычно подвергаются одновременному воздействию различных факторов, инициирующих деструкцию. Наиболее часто встречающаяся термоокислительная деструкция протекает по цепному механизму:

Инициирование $RH + O_2 \longrightarrow R\cdot + HOO\cdot$ малоактивный радикал

Развитие цепи



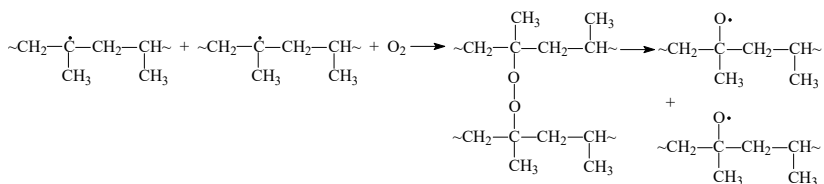
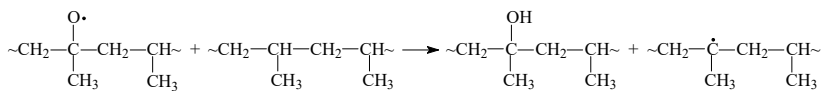
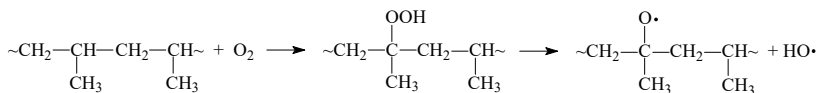
Разветвление цепи



Обрыв цепи $ROO\cdot + ROO\cdot \longrightarrow ROOR + O_2$

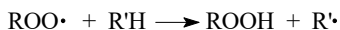
Распад гидропероксидов $ROOH$, сопровождающийся образованием активных радикалов, инициирует новые реакционные цепи, постепенно ускоряя процесс окисления.

Ниже в качестве примера приведены химические реакции, протекающие при термоокислительной деструкции изотактического полипропилена:



Для предупреждения нежелательных процессов деструкции в полимер вводят специальные добавки — *стабилизаторы*. Роль стабилизаторов сводится либо к предотвращению образования свободных радикалов, либо к взаимодействию молекул стабилизатора с растущими радикалами и переводу их в неактивную форму.

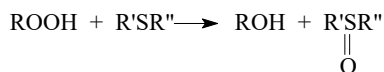
Механизм стабилизации полимеров при термоокислительной деструкции предполагает захват пероксидного радикала $RO_2\cdot$ молекулой стабилизатора (при термоокислительной деструкции его называют *антиоксидантом*) $R'H$. При этом происходит замена высокоактивного радикала $ROO\cdot$ на малоактивный радикал $R'\cdot$, образующийся из антиоксиданта:



Поскольку антиоксидант при термоокислении полимера обрывает кинетические цепи, его введение в полимер увеличивает период индукции, т. е. время, в течение которого он расходуется на взаимодействие с радикалами, и процесс окисления полимера не ускоряется.

В качестве стабилизаторов (антиоксидантов) используют органические соединения, содержащие подвижные атомы водорода, — вторичные ароматические амины, замещенные фенолы и др.

Кроме антиоксидантов, обрывающих цепи окисления за счет взаимодействия их с радикалами $RO\cdot$ и $ROO\cdot$, широко применяют также вещества, способные разрушать гидропероксиды, — сульфиды, сульфоксиды и фосфиты, например по реакции



Экспериментальная часть

Окислительная деструкция поливинилового спирта под действием иодной кислоты

Цель работы: определение содержания 1,2-диоловых групп в поливинилолом спирте.

Реактивы: поливиниловый спирт, иодная кислота, дистиллированная вода.

Оборудование: стаканы химические вместимостью 250 и 100 мл; колбы мерные вместимостью 100, 50 и 10 мл; фильтры стеклянные; пипетки на 5 мл; палочка стеклянная; вискозиметр ВПЖ-2 (диаметр капилляра 0,4 мм).

Методика выполнения работы

Навеску 2 г поливинилового спирта растворяют в 70 мл дистиллированной воды в стакане емкостью 250 мл. Для ускорения растворения смесь перемешивают стеклянной палочкой и немного подогревают. Как только образуется гомогенный раствор, его охлаждают до комнатной температуры и фильтруют на стеклянном фильтре в мерную колбу на 100 мл для отделения твердых частиц. Стакан ополаскивают водой и промывную воду фильтруют в мерную колбу. После термостатирования колбы при 25 °С раствор разбавляют водой до метки. Готовят раствор 1,7 г иодной кислоты ($\text{HIO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_5\text{IO}_6$) в 45 мл дистиллированной воды, фильтруют его в мерную колбу емкостью 50 мл, а затем при 25 °С разбавляют водой до метки.

После окислительной деструкции определяют вязкость в вискозиметре ВПЖ-2 (диаметр капилляра 0,4 мм) при 25 °С. Ниже перечислен порядок проведения всех необходимых измерений:

- в мерной колбе на 10 мл готовят раствор 5 мл иодной кислоты в 5 мл воды, фильтруют и измеряют время истечения этого раствора t_0 при 25 °С;
- определяют время истечения 5 мл раствора поливинилового спирта, разбавленного 5 мл дистиллированной воды, t ;
- смешивают 5 мл раствора поливинилового спирта с 5 мл раствора иодной кислоты и определяют время истечения полученного раствора t_a сразу же после приготовления. Затем через короткие промежутки времени повторяют измерения t_a до получения постоянного значения.

Если предположить, что иодная кислота не влияет на вязкость раствора полимера, удельная вязкость неразложившегося полимера определяется как

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{t - t_0}{t_0},$$

а удельная вязкость разложившегося полимера

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{t_a - t_0}{t_0}.$$

При окислении поливинилового спирта иодной кислотой расщепляются только структуры 1,2-диола (звенья, соединенные «голова к голове»), поэтому вискозиметрические измерения дают информацию о количестве таких структурных нерегулярностей.

Обработка результатов: рассчитывают значения характеристической вязкости по уравнению Шульца – Блашке ($k = 0,27$):

$$[\eta] = \frac{\eta_{\text{уд}}/C}{1 + k\eta_{\text{уд}}}$$

и средней молекулярной массы по уравнению Марка – Куна – Хаувинка ($K = 0,30$, $a = 0,5$):

$$[\eta] = K \bar{M}^a.$$

На основании полученных результатов определяют содержание 1,2-диоловых групп в исходном полимере.

Деполимеризация полистирола

Цель работы: изучение кинетики деструкции полистирола в отсутствие и в присутствии стабилизатора при различных температурах.

Реактивы: полистирол измельченный; гидрохинон.

Оборудование: колба Вюрца вместимостью 150 мл; холодильник Либиха; приемник, охлаждаемый льдом; баня песчаная; установка для перегонки в вакууме; термометр.

Методика выполнения работы

Измельченный полистирол в количестве 35 г вводят в колбу Вюрца, соединенную с холодильником Либиха и приемником, охлаждаемым льдом (в колбу вставлен термометр, ртутный шарик которого доходит почти до дна колбы). Колбу глубоко погружают в песчаную баню и нагревают до 320–325 °С до прекращения отгонки стирола. В приемник заранее вводят 0,2 г гидрохинона – ингибитора полимеризации. Для очистки сырой стирол перегоняют

в вакууме водоструйного насоса, собирая фракцию, отгоняющуюся при 44–46 °С / 5,3 кПа (40 мм рт. ст.). Определяют выход стирола.

Отчет

Отчет должен содержать цель работы, краткое описание эксперимента, экспериментальные и расчетные результаты. Заключительной частью отчета являются выводы по результатам исследований.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие процессы протекают при деструкции полимеров?
2. Какие полимеры деполимеризуются при термической деструкции?
3. Какое строение имеет полистирол, если одним из основных продуктов его термической деструкции является 1,4-дифенилбутан?
4. Какой стадии термоокислительной деструкции соответствует реакция $\text{ROO}\cdot + \text{ROO}\cdot \longrightarrow \text{ROOR} + \text{O}_2$?
5. Какой стадии термоокислительной деструкции соответствует реакция $\text{RH} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{R}\cdot + \text{HOO}\cdot$?
6. Какие соединения могут служить стабилизаторами при термоокислительной деструкции полиолефинов?

Рекомендуемая литература

1. Кленин В.И., Федусенко И.В. Высокомолекулярные соединения : учебник. – 2-е изд., испр. – СПб. : Лань, 2013. – С. 81–90.
2. Кулезнев В.Н., Шершнева В.А. Химия и физика полимеров : учеб. пособие. – 3 изд., испр. – СПб. : Лань, 2014. – С. 282–298.
3. Семчиков Ю.Д., Жильцов С.Ф., Зайцев С.Д. Введение в химию полимеров : учеб. пособие. – 2-е изд., стер. – СПб. : Лань, 2014. – С. 102–128.

Лабораторная работа 6

Кристаллическое состояние полимеров

Теоретическая часть

Кристаллизация полимеров протекает по механизму, в основном сходному с механизмом кристаллизации низкомолекулярных веществ. Процесс включает две стадии — образование зародышей кристаллизации (зарождение новой фазы внутри исходной) и рост кристаллов.

Различают *гомогенное* и *гетерогенное* образование зародышей. В первом случае образование частиц новой фазы инициируется статистическими флуктуациями плотности в расплаве или концентрации вещества в растворе, во втором — присутствующими в системе различного рода включениями (дефекты на стенках сосуда, пылинки, специально введенные «инициаторы» кристаллизации и т. п.).

Следует отметить, что даже для тщательно обеспыленных полимерных систем наиболее типично гетерогенное зарождение кристаллизации. В расплаве или растворе полимера в определенном интервале температур всегда присутствуют агрегаты макромолекул, характеризующиеся достаточно большим временем жизни. Они и выполняют роль гетерогенных зародышей. Кристаллизация на гетерогенных зародышах начинается уже при небольших переохлаждениях системы и характеризуется относительно короткими периодами индукции. Скорость гетерогенного зародышеобразования в значительной степени зависит от температурной предыстории системы. Если кристаллический полимер с определенной макромолекулярной структурой многократно расплавлять и расплав нагревать до одной и той же температуры, не слишком превышающей температуру плавления, то при последующем его охлаждении и кристаллизации исходная морфологическая картина каждый раз в точности повторяется. Эта «память» расплава объясняется тем, что кристаллизация каждый раз начинается на одних и тех же зародышах, которые в условиях опыта не разрушаются и вследствие высокой вязкости расплава не успевают существенно переместиться в пространстве. Однако если тот же расплав сильно перегреть, то гетерогенные зародыши разрушаются и последующая кри-

сталлизация уже характеризуется гомогенным зарождением. Она начинается при относительно больших переохлаждениях системы и характеризуется большими индукционными периодами по сравнению с таковыми при кристаллизации на гетерогенных зародышах. Гомогенные зародыши, по всей вероятности, представляют собой одну макромолекулу, принявшую в результате флуктуации «кристаллоподобную» складчатую конформацию.

Скорость образования зародышей кристаллизации w_3 проходит через максимум при температуре, лежащей между температурами плавления $T_{пл}$ и стеклования T_c полимера. При температурах ниже T_c скорость образования зародышей близка к нулю.

На стадии роста частиц кристаллической фазы происходит увеличение размеров первичных зародышей. Каждый зародыш может инициировать образование кристалла. Скорость роста кристаллов и образуемых ими более сложных надмолекулярных структур (w_k), как и скорость зарождения, сильно зависит от степени переохлаждения. Температурная зависимость w_k также имеет максимум, лежащий между $T_{пл}$ и T_c .

Раздельное определение скоростей обеих стадий кристаллизации связано со значительными экспериментальными трудностями. Легче определить суммарную скорость процесса. Поскольку при температурах выше температуры плавления идеального равновесного кристалла $T_{пл}^\infty$ кристаллизация термодинамически невозможна, ее скорость при этих температурах, естественно, равна нулю. Ниже $T_{пл}^\infty$ скорость кристаллизации с понижением температуры сначала резко возрастает и достигает максимума при $(0,80 \div 0,87) T_{пл}$. Затем по мере приближения к T_c она уменьшается практически до нуля из-за замораживания молекулярной подвижности. Таким образом, кристаллизация аморфного полимера возможна в температурном интервале между температурами плавления и стеклования (*кинетическое условие* кристаллизации).

Кинетика изотермической кристаллизации полимеров приближенно описывается уравнением Колмогорова – Аврами, выведенным для низкомолекулярных веществ с учетом двухстадийности процесса кристаллизации:

$$f_{кр} = 1 - e^{-kt^n}, \quad (6.1)$$

где $f_{кр}$ — объемная доля кристаллической фазы, образовавшейся к моменту времени t ; k — эффективная константа скорости кристаллизации; n — параметр, зависящий от формы растущих частиц и способа их зарождения. Значения параметра n для различных механизмов зародышеобразования приведены в табл. 6.1.

Таблица 6.1

Значения параметра n для различных механизмов зародышеобразования

Характер роста структур	Механизм зародышеобразования	
	гомогенный	гетерогенный
Трехмерный (сферы)	$n = 4$	$3 \leq n \leq 4$
Двумерный (диски)	$n = 3$	$2 \leq n \leq 3$
Одномерный (стержни)	$n = 2$	$1 \leq n \leq 2$

Применительно к кристаллизации расплавов полимеров под величиной $f_{кр}$ в уравнении (6.1) следует понимать объемную долю выросших сферолитов или других надмолекулярных кристаллических структур и не отождествлять эту величину со степенью кристалличности, которая всегда меньше 1. Для описания кинетики увеличения степени кристалличности полимера следует пользоваться уравнением Колмогорова — Аврами в форме

$$f_{кр} = f_{кр\infty} (1 - e^{-kt^n}), \quad (6.2)$$

где $f_{кр}$ — текущая; $f_{кр\infty}$ — предельно достижимая при данной температуре степень кристалличности.

При этом следует иметь в виду, что численные значения степени кристалличности зависят от метода ее определения и поэтому не могут рассматриваться как универсальные характеристики состояния закристаллизованного полимера.

Как видно из таблицы, исходя из полученного в кинетическом эксперименте значения n нельзя сделать определенного вывода о механизме процесса зарождения кристаллической фазы, поскольку одно и то же значение n может соответствовать как гомогенному, так и гетерогенному случаю. Необходимо знать еще и форму растущих кристаллов. С этой целью кинетические исследования допол-

няют исследованиями структуры. Иногда в экспериментах получают дробные значения параметра n . Это объясняется наложением гомогенного и гетерогенного механизмов зарождения кристаллической фазы, изменением формы структурных образований в процессе роста, влиянием на форму изотерм кристаллизации молекулярно-массового распределения полимера.

Следует, однако, учитывать, что уравнение Колмогорова – Аврами выведено без учета специфики кристаллизации длинных молекулярных цепей. Поэтому к толкованию физического смысла кинетических параметров, определяемых с помощью этого уравнения (в особенности константы k), в случае полимеров следует подходить с большой осторожностью и рассматривать их скорее как полезные полуэмпирические характеристики изотерм кристаллизации.

Особенностью кинетики кристаллизации полимеров является очень сильная чувствительность скорости кристаллизации к изменению температуры. Особенно это проявляется при малых переохлаждениях, т. е. вблизи температуры плавления, где k характеризуется высоким отрицательным температурным коэффициентом: при повышении температуры на несколько градусов скорость кристаллизации уменьшается на несколько порядков.

Экспериментальная часть

Кинетика кристаллизации полимеров из расплава

Цель работы: получение изотерм кристаллизации и определение константы скорости кристаллизации 1,4-*транс*-полиизопрена.

Образцы: синтетическая гуттаперча (1,4-*транс*-полиизопрен).

Оборудование: термостат; dilatометр стеклянный с соединительной жидкостью; секундомер.

Методика выполнения работы

Dilatометр с образцом (заполненный соединительной жидкостью) помещают в водяную баню, предварительно нагретую до 80–90 °С. По истечении заданного преподавателем времени (10–15 мин) dilatометр быстро переносят в термостат, в котором установлена определенная температура (25–40 °С).

В ходе изотермической кристаллизации наблюдают и записывают значения уровня мениска соединительной жидкости в дилатометре (h) через каждые 30 с (t). Полученные результаты вносят в табл. 6.2. На основании полученных данных строят изотерму кристаллизации в координатах (h ; t). Кристаллизация начинается после некоторого индукционного периода τ . Кинетика кристаллизации описывается S -образной кривой. Быстрое опускание мениска жидкости в начальный момент обусловлено тем, что дилатометр из водяной бани помещают в среду с более низкой температурой. Это изменение высоты столба жидкости в расчетах не учитывается.

Таблица 6.2

Результаты измерений и расчетов

t	$\ln t$	h_t	$h_t - h_\infty$	f	$\ln f$	$\ln(-\ln f)$

Объемная доля расплава полимера в каждый момент времени может быть найдена из соотношения

$$f = \frac{h_t - h_\infty}{h_0 - h_\infty} = e^{-kt^n}, \quad (6.3)$$

где h_0 – высота столба жидкости в начальный момент; h_∞ – высота столба жидкости в конце процесса кристаллизации; h_t – высота столба жидкости в момент времени t .

Результаты расчетов вносят в табл. 6.2. Обработывая полученные данные с помощью уравнения (6.3), можно получить значения k и n . Для этого строят график в координатах $\ln(-\ln f) - \ln t$. Константу скорости k находят по значению отрезка, отсекаемого прямой на ординате, а структурный параметр n – по тангенсу угла наклона этой прямой.

Отчет

Отчет должен содержать цель работы, краткое описание эксперимента, экспериментальные и расчетные результаты.

Экспериментальные и расчетные результаты представляют в виде таблиц со всеми промежуточными значениями и графиче-

ских зависимостей. Заключительной частью отчета являются выводы по результатам исследований.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие стадии включает процесс кристаллизации полимеров?
2. Что является центрами зарождения кристаллизации в полимерных системах?
3. Как изменяется скорость кристаллизации в температурном интервале между температурами стеклования и плавления?
4. Какой параметр процесса кристаллизации может быть определен при использовании метода объемной дилатометрии?
5. При каких условиях в кристаллических полимерах реализуется высокоэластическое состояние?
6. Как изменяется модуль упругости эластомера в процессе его кристаллизации?

Рекомендуемая литература

1. Кленин В.И., Федусенко И.В. Высокомолекулярные соединения : учебник. – 2-е изд., испр. – СПб. : Лань, 2013. – С. 223–242.
2. Кулезнев В.Н., Шершнева В.А. Химия и физика полимеров : учеб. пособие. – 3 изд., испр. – СПб. : Лань, 2014. – С. 199–211.
3. Семчиков Ю.Д., Жильцов С.Ф., Зайцев С.Д. Введение в химию полимеров : учеб. пособие. – 2-е изд., стер. – СПб. : Лань, 2014. – С. 163–173.

Лабораторная работа 7

Особенности процесса растворения полимеров

Теоретическая часть

Растворение высокомолекулярных соединений принято рассматривать как процесс смешения двух жидкостей. Основная особенность растворов полимеров – их неидеальное (даже при значительных разбавлениях) поведение. Под идеальным поведением обычно понимают подчинение раствора закону Рауля, согласно которому отношение парциального давления пара p растворителя над раствором к давлению пара p_0 над чистым растворителем равно его мольной доле N_1 в растворе:

$$\frac{p}{p_0} = N_1.$$

Изменение давления пара растворителя над раствором связано с изменением химического потенциала растворителя μ_1 , который определяется изменением энергии Гиббса компонентов раствора при их смешении. Поскольку растворы полимеров образуются самопроизвольно, их образование, как и всякий самопроизвольный процесс, сопровождается уменьшением энергии Гиббса, т. е.

$$\Delta G_{\text{см}} = (G_{\text{р-ра}} - \Sigma G_{\text{комп}}) < 0,$$

где $\Delta G_{\text{см}}$ – изменение энергии Гиббса при растворении; $G_{\text{р-ра}}$ – энергия Гиббса раствора; $\Sigma G_{\text{комп}}$ – сумма энергий Гиббса компонентов раствора до растворения.

Энергия Гиббса связана с изменением энтальпии и энтропии процесса уравнением

$$\Delta G_{\text{см}} = \Delta H_{\text{см}} - T\Delta S_{\text{см}},$$

где $\Delta H_{\text{см}} = H_{\text{р-ра}} - \Sigma H_{\text{комп}}$ и $\Delta S_{\text{см}} = S_{\text{р-ра}} - \Sigma S_{\text{комп}}$ – изменения энтальпии и энтропии системы при растворении, т. е. энтальпия и энтропия смешения.

Из условия $\Delta G < 0$ следует, что самопроизвольное растворение полимера реализуется в нескольких вариантах:

1. $\Delta H_{\text{см}} < 0$ и $\Delta S_{\text{см}} > 0$.

Растворение экзотермическое и сопровождается возрастанием энтропии. При этом энергия взаимодействия между разнородными

молекулами больше, чем между однородными (в расчете на 1 моль растворителя и 1 моль звеньев полимера).

$$2. \Delta H_{\text{см}} < 0 \text{ и } \Delta S_{\text{см}} < 0 \text{ при условии } |\Delta H_{\text{см}}| > |T\Delta S_{\text{см}}|.$$

Растворение также экзотермическое, но сопровождается уменьшением энтропии. Это может происходить, например, при растворении полярных полимеров в полярных растворителях. Энтропия уменьшается за счет иммобилизации растворителя в образующихся сольватных оболочках вокруг звеньев макромолекул. При повышении температуры такие системы расслаиваются, т. е. они обладают *нижней критической температурой расслаивания* (НКТР). НКТР — это температура, ниже которой ни при какой концентрации полимера в системе не происходит расслаивание.

$$3. \Delta H_{\text{см}} > 0 \text{ и } \Delta S_{\text{см}} > 0 \text{ при условии } |\Delta H_{\text{см}}| < |T\Delta S_{\text{см}}|.$$

Растворение эндотермическое и сопровождается возрастанием энтропии. Это наблюдается в неполярных растворителях. Расслаивание в таких системах происходит при понижении температуры, т. е. они обладают *верхней критической температурой расслаивания* (ВКТР), выше которой ни при какой концентрации полимера в системе не наблюдается расслоения.

$$4. \Delta H_{\text{см}} = 0 \text{ и } \Delta S_{\text{см}} > 0.$$

Растворение атермическое и сопровождается возрастанием энтропии. Это наблюдается, например, при растворении полимера в соответствующем ему гидрированном мономере (полиизобутилена в изооктане, поливинилацетата в этилацетате и др.). Как известно, величина $\Delta H_{\text{см}} = \Delta U_{\text{см}} + p\Delta V_{\text{см}}$ характеризует изменение внутренней энергии ($\Delta U_{\text{см}}$) и изменение объема ($\Delta V_{\text{см}}$) системы при растворении. Поэтому условие $\Delta H_{\text{см}} = 0$ обычно означает, что и энергия взаимодействия, и средняя плотность упаковки молекул при растворении полимера в низкомолекулярной жидкости не изменяются по сравнению с исходными компонентами.

Величина $\Delta G_{\text{см}}$ позволяет количественно оценивать растворяющую способность растворителя по отношению к данному полимеру. Чем больше ее абсолютное значение, т. е. чем дальше находится система от состояния равновесия, тем больше термодинамическое сродство между компонентами, т. е. тем лучше растворитель. Хороший растворитель для данного полимера — это такая низкомолекулярная жидкость, в которой этот полимер образует систему, термо-

динамически устойчивую ($\Delta G < 0$) во всей области концентраций и в возможно более широкой области температур.

Первой стадией растворения любого полимера является его набухание. *Набухание* — это процесс поглощения полимером низкомолекулярной жидкости, сопровождающийся увеличением объема полимера и изменением конформаций его молекул. Большие молекулы полимера характеризуются низкими значениями коэффициентов диффузии. Поэтому смешение осуществляется медленно, и его промежуточные стадии легко фиксируются. При этом благодаря способности макромолекул изменять свою форму растворитель на промежуточных стадиях растворения не только заполняет пустоты между отдельными звеньями (процесс, аналогичный капиллярной конденсации в твердых пористых телах), но и увеличивает эффективные радиусы полимерных клубков и расстояния между их центрами масс, не нарушая при этом сплошности полимерного тела. Последнее приводит к значительному увеличению объема полимерной фазы по сравнению с исходным. Набухший полимер фактически представляет собой раствор низкомолекулярной жидкости в полимере.

Если процесс растворения самопроизвольно прекращается на стадии набухания, то говорят об ограниченном набухании. Так, полимеры пространственно-сетчатого строения не могут полностью раствориться без разрыва химических связей. Они способны лишь ограниченно набухать, образуя гели. Состояние набухания характеризуют *степенью набухания* q , которую определяют как количество поглощенной полимером жидкости, отнесенное к единице массы или объема полимера:

$$q = (m - m_0) / m_0 \text{ или } (V - V_0) / V_0 \text{ или } (V - V_0) / m_0,$$

где m_0 , V_0 — масса и объем исходного полимера; m , V — масса и объем набухшего полимера.

Максимальная, или равновесная, степень набухания определяется природой полимера и растворителя (сродством между ними) и плотностью пространственной сетки полимера (при ее наличии). По значению равновесного набухания можно оценить плотность пространственной сетки. Процесс растворения может прекратиться на стадии ограниченного набухания и в случае линейных полиме-

ров, если состав системы и условия соответствуют какой-либо точке на фазовой диаграмме, лежащей в области расслаивания.

Скорость набухания лимитируется скоростью взаимной диффузии компонентов системы и для полимеров, находящихся в исходном высокоэластическом состоянии, обычно удовлетворительно описывается кинетическим уравнением первого порядка:

$$\frac{dq}{dt} = k(q_{\infty} - q), \quad (7.1)$$

где k – постоянная набухания; q_{∞} – максимальная степень набухания; q – степень набухания в момент времени t .

После интегрирования этого уравнения получим:

$$\ln(q_{\infty} - q) = \ln q_{\infty} - kt. \quad (7.2)$$

По тангенсу угла наклона прямолинейной зависимости $\ln(q_{\infty} - q)$ от времени можно определить постоянную набухания.

В случае линейных полимеров при изменении условий (температуры, концентрации и др.) ограниченное набухание может перейти в неограниченное, т. е. произойти растворение полимера. При этом макромолекулы диффундируют в растворитель вплоть до образования гомогенного раствора.

Экспериментальная часть

Влияние природы растворителя на скорость набухания сетчатого полимера

Цель работы: измерение скорости и постоянной набухания вулканизата силоксанового каучука (резины) в толуоле и гексане.

Реактивы и образцы: вулканизат силоксанового каучука; толуол; гексан.

Приборы и посуда: прибор Догадкина для набухания (2 шт.); секундомер; резиновая груша; аналитические весы.

Методика выполнения работы

Скорость набухания измеряют объемным методом, используя прибор Догадкина (рис. 7.1).

Две небольшие пластинки резины (по 0,1–0,2 г) взвешивают на аналитических весах и помещают в приборы Догадкина, один из которых предварительно заполнен толуолом, другой – гексаном.

Набухание резины измеряют параллельно в двух растворителях, проводя замеры количества поглощенной низкомолекулярной жидкости через каждые 15 мин в течение 2 ч.

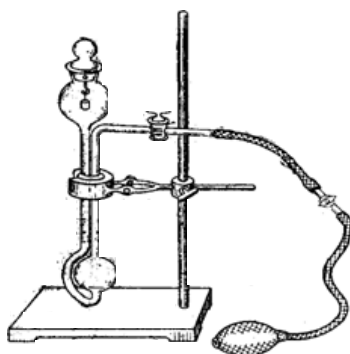


Рис. 7.1. Прибор Догадкина для измерения скорости набухания
[Pandia.ru]

Форма записи результатов:

Растворитель	t	h	$q = V_1 / m_0$	$\ln(q_\infty - q)$

Условные обозначения:

t – время от начала опыта, мин;

h – уровень жидкости в трубке;

V_1 – объем поглощенной жидкости, мл;

m_0 – масса образца до набухания, г;

q_∞ – степень максимального набухания.

Строят графики зависимостей степени набухания q и величины $\ln(q_\infty - q)$ от времени для двух растворителей. С учетом уравнения (7.2) находят постоянные набухания резины в толуоле и гексане.

Отчет

Отчет должен содержать цель работы, краткое описание эксперимента, экспериментальные и расчетные результаты.

Экспериментальные и расчетные результаты представляют в виде таблиц со всеми промежуточными значениями и графиче-

ских зависимостей. Заключительной частью отчета являются выводы по результатам исследований.

Вопросы для самоконтроля

1. Как изменяются энтальпии и энтропии смешения при растворении полярных полимеров в полярных растворителях?
2. Как изменяются энтальпии и энтропии смешения при растворении неполярных полимеров в неполярных растворителях?
3. Как изменяются энтальпия и энтропия смешения при растворении полимера в соответствующем ему гидрированном мономере?
4. Что представляет собой набухший полимер?
5. Какие параметры полимера и растворителя определяют максимальную степень набухания?
6. В каких случаях растворение линейных полимеров останавливается на стадии набухания?

Рекомендуемая литература

1. Кленин В.И., Федусенко И.В. Высокомолекулярные соединения : учебник. — 2-е изд., испр. — СПб. : Лань, 2013. — С. 353–356.
2. Семчиков Ю.Д., Жильцов С.Ф., Зайцев С.Д. Введение в химию полимеров : учеб. пособие. — 2-е изд., стер. — СПб. : Лань, 2014. — С. 129–136.

Лабораторная работа 8

Разбавленные растворы полимеров

Теоретическая часть

В силу особенностей процесса синтеза макромолекул и возможности их случайной деструкции большинство синтетических полимеров являются полимолекулярными (полидисперсными), т. е. состоят из макромолекул различной молекулярной массы.

Макромолекулы, состоящие из одинаковых химических звеньев, но имеющие разную длину, называются полимергомологами. С увеличением молекулярной массы различие в свойствах полимергомологов сглаживается, они теряют свою индивидуальность. Поэтому строго разделить смесь высокомолекулярных полимергомологов на индивидуальные вещества с определенной молекулярной массой практически невозможно. Такие полимеры обычно характеризуют некоторой средней молекулярной массой. В зависимости от типа усреднения различают несколько типов средних молекулярных масс: среднечисловую, среднемассовую, средневязкостную и др.

Среднечисловая молекулярная масса полимера выражается соотношением

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \sum x_i M_i = \frac{1}{\sum \frac{\omega_i}{M_i}},$$

где N_i , x_i , ω_i — число молекул, числовая и массовая доли молекул с молекулярной массой M_i соответственно. Экспериментально \bar{M}_n измеряют, пользуясь методами, в основе которых лежат свойства растворов, зависящие от числа частиц. К числу этих методов относятся осмометрия, криоскопия и эбулиоскопия. Кроме того, \bar{M}_n можно измерить путем аналитического определения числа концевых групп макромолекул в навеске образца.

Среднемассовая молекулярная масса выражается соотношением

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \sum \omega_i M_i.$$

Экспериментально M_w измеряют, определяя рассеяние света растворами полимера.

Средневязкостная молекулярная масса выражается соотношением

$$\bar{M}_\eta = \left[\sum X_i M_i^a \right]^{\frac{1}{a}} = \left[\frac{\sum N_i M_i^{a+1}}{\sum N_i M_i} \right]^{\frac{1}{a}},$$

где a — эмпирическая величина, постоянная для данной системы «полимер — растворитель». Ее значение лежит в пределах от 0 до 2.

Для полидисперсных полимеров $\bar{M}_w > \bar{M}_\eta > \bar{M}_n$, причем \bar{M}_η ближе к \bar{M}_w , чем к \bar{M}_n . Наличие низкомолекулярной фракции сильно сказывается на значении \bar{M}_n , а высокомолекулярной — на значении \bar{M}_w . Степень полидисперсности полимера тем больше, чем больше значение отношения $\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$. У монодисперсных полимеров это отношение равно единице.

Вискозиметрия — наиболее простой и доступный способ определения молекулярных масс полимеров во всей области значений молекулярных масс, представляющих практический интерес. Этот метод является косвенным и требует предварительного определения константы в уравнении, выражающем зависимость вязкости от молекулярной массы. Для определения вязкости раствора полимера измеряют время истечения τ и τ_0 равных объемов раствора и растворителя через капилляр вискозиметра при заданной постоянной температуре.

Относительная вязкость $\eta_{\text{отн}}$ представляет собой величину, равную отношению вязкостей раствора полимера η и растворителя η_0 , измеренных в одинаковых условиях. Так как концентрации растворов, используемых для измерения вязкости, обычно очень малы (меньше 1 г/дл), можно приближенно считать, что плотности раствора и растворителя одинаковы. Это позволяет заменить отношение вязкостей раствора и растворителя отношением времени истечения τ и τ_0 :

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\tau}{\tau_0}.$$

Удельной вязкостью $\eta_{\text{уд}}$ называют отношение разности вязкостей раствора и растворителя к вязкости растворителя:

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{(\eta - \eta_0)}{\eta_0} = \eta_{\text{отн}} - 1 = \frac{\tau}{\tau_0} - 1.$$

Приведенной вязкостью называют отношение удельной вязкости раствора полимера к его концентрации (c), специального обозначения она не имеет.

Характеристической вязкостью $[\eta]$ называют предельное значение $\eta_{уд}/c$ (или $\lim \eta_{отн}/c$) при концентрации раствора, стремящейся к нулю. Определяют $[\eta]$ путем графической экстраполяции значений $\eta_{уд}/c$, полученных для нескольких концентраций, к нулевой концентрации.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{уд}}{C} \right).$$

Относительная и удельная вязкости – безразмерные величины, а приведенная и характеристическая вязкости имеют размерность, обратную размерности концентрации, которую принято выражать в г/100 мл, поэтому размерности приведенной и характеристической вязкостей выражаются в дл/г.

Зависимость между характеристической вязкостью и молекулярной массой полимера выражается уравнением Марка – Куна – Хаувинка:

$$[\eta] = K \overline{M}^a,$$

где K и a – константы для данной системы «полимер – растворитель» при определенной температуре, которые определяют, измеряя характеристические вязкости и молекулярные массы серии узких фракций полимеров абсолютным методом. Значения констант для некоторых систем приведены в табл. 8.1.

Таблица 8.1

Значения констант « K » и « a » в уравнении
Марка – Куна – Хаувинка

Полимер	Растворитель	$K \cdot 10^4$	a	Температура, °С
Полистирол	Бензол	2,7	0,66	25
-»-	Толуол	1,7	0,69	25
Полиметилметакрилат	Бензол	3,105	0,58	30
Полиизобутилен	Бензол	10,7	0,5	24
Бутилкаучук	Толуол	8,7	0,56	25
Полиизопрен	Бензол	5,02	0,67	25
-»-	Толуол	1,11	0,78	25
Полибутадиен	Толуол	3,05	0,725	30

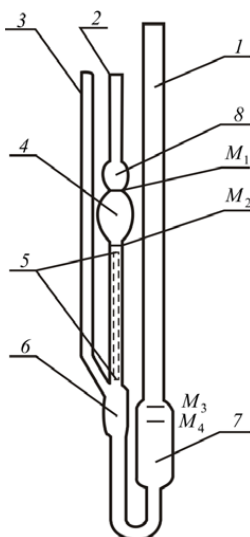


Рис. 8.1. Капиллярный вискозиметр ВПЖ-1 [Lektsii.org]

На рис. 8.1 изображен капиллярный вискозиметр ВПЖ-1. Основными частями прибора являются три трубки 1, 2, 3, измерительный шарик 4, капилляр 5 и резервуар 7.

Как и во всех вискозиметрах этого типа, положение нижнего висящего уровня в резервуаре 6 фиксировано, поэтому средняя величина гидростатического давления, под действием которого происходит истечение жидкости из капилляра, не зависит от объема жидкости в резервуаре. Раствор полимера можно разбавлять непосредственно в вискозиметре и измерять относительные вязкости при нескольких концентрациях раствора без промежуточных операций опорожнения, очистки и заполнения прибора.

Относительные вязкости определяют, измеряя при постоянной температуре время истечения растворителя и растворов полимера между метками M_1 и M_2 . Концентрации растворов полимера выбирают таким образом, чтобы получаемые значения $\eta_{\text{отн}}$ изменялись в пределах 1,1–1,5. Вычисляют приведенную вязкость, изображают графически зависимость приведенной вязкости от концентрации полимера и, экстраполируя полученные значения к нулевой концентрации, находят значение характеристической вязкости. Под-

ставляя это значение в уравнение Марка – Куна – Хаувинка, константы для которого определены заранее или взяты из литературных данных, вычисляют молекулярную массу полимера.

Экспериментальная часть

Определение молекулярных масс полимеров по вязкости разбавленных растворов

Цель работы: ознакомление с одним из методов определения молекулярных масс полимеров.

Реактивы: раствор бутилкаучука в толуоле; толуол.

Приборы и посуда: термостат; вискозиметр; секундомер; резиновая груша; градуированная пипетка на 10 мл (2 шт.).

Методика выполнения работы

В вискозиметр через трубку 1 наливают 15 мл растворителя и устанавливают вискозиметр в термостате в вертикальном положении. Термостатирование продолжается 10–15 минут. Закрывают трубку 3 и с помощью резиновой груши заполняют растворителем нижнюю часть трубки 2, капилляр 5, измерительный шарик 4 и около половины шарика 8, всасывая жидкость на 1 см выше верхней отметки M_1 . Затем растворитель при помощи груши выдавливают из измерительного шарика 4 и капилляра 5 обратно в резервуар 7. Данную операцию повторяют три раза. Снова заполняют капилляр 5 и измерительный шарик 4 и открывают трубку 3. Отмечают по секундомеру время истечения растворителя от верхней метки M_1 до нижней метки M_2 измерительного шарика. Время истечения определяют не менее пяти раз и берут среднее значение. Если первые замеры отличаются от последующих более чем на 0,2 с, то их отбрасывают, соответственно увеличивая число измерений.

Определив время истечения растворителя τ_0 , извлекают вискозиметр из термостата, сливают растворитель через трубку 1, выдавливая его из капилляра при помощи груши. В сухой вискозиметр через трубку 1 вносят градуированной пипеткой 15 мл раствора полимера и вискозиметр снова устанавливают в термостат в вертикальном положении. Промывают капилляр 5 и измерительный шарик 4

указанным выше способом и измеряют не менее пяти раз время истечения раствора (τ). Раствор с $\eta_{\text{отн}}$, близкой к 1,5, разбавляют для последующих измерений вязкости таким образом, чтобы интервалы между получаемыми концентрациями были приблизительно одинаковы. Для этого к 15 мл раствора добавляют последовательно 3 раза по 5 мл растворителя, причем относительная вязкость наиболее разбавленного раствора не должна быть меньше 1,1. Время истечения растворов с концентрациями c_1, c_2, c_3, c_4 обозначают $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4$.

По окончании измерений раствор из вискозиметра выливают и вискозиметр тщательно промывают 2–3 раза растворителем с обязательным многократным прополаскиванием капилляра и измерительного шарика, после чего проверяют время истечения чистого растворителя (τ_0). Среднее значение τ_0 после опыта должно воспроизводиться с точностью 0,2–0,3 с. В противном случае измерения вязкости растворов полимера следует повторить после тщательной очистки вискозиметра.

Форма записи опытных данных приведена в табл. 8.2 и 8.3.

Таблица 8.2

Значения времени истечения растворов полимера

τ_0	τ_1	τ_2	τ_3	τ_4	τ_0

Таблица 8.3

Величины относительных, удельных и приведенных вязкостей растворов полимера

c , г/дл	τ	$\eta_{\text{отн}}$	$\eta_{\text{уд}}$	$\eta_{\text{уд}}/c$

Вычисляют $\eta_{\text{отн}}$ и $\eta_{\text{уд}}$ и рассчитывают значения $\eta_{\text{уд}}/c$. Результаты этих вычислений заносят в табл. 8.3 и строят график в координатах $\eta_{\text{уд}}/c - c$. Через полученные точки проводят прямые и продолжают их до оси ординат. Отсекаемый на оси ординат отрезок соответствует величине характеристической вязкости полимера $[\eta]$. На точность определения $[\eta]$ влияют:

- чистота вискозиметра, измеряемого раствора, растворителя;
- точность измерения объема раствора и растворителя при разбавлениях;
- постоянство температуры во время измерений;
- качество перемешивания раствора в вискозиметре и прополаскивания капилляра и измерительного шарика перед измерением времени истечения;
- точность измерения времени истечения;
- устойчивость полимера в процессе измерений.

Отчет

Отчет должен содержать цель работы, краткое описание эксперимента, экспериментальные и расчетные результаты.

Экспериментальные и расчетные результаты представляют в виде таблиц со всеми промежуточными значениями и графических зависимостей. Заключительной частью отчета являются выводы по результатам исследований.

Вопросы для самоконтроля

1. Каково молекулярно-массовое распределение полимера, если значения молекулярных масс, определенные методами измерения осмотического давления раствора, светорассеяния и вискозиметрии, для него совпадают?
2. Какую размерность имеет характеристическая вязкость полимера?
3. Какие значения может принимать параметр a в уравнении Марка – Куна – Хаувинка?
4. Зависимость характеристической вязкости раствора некоторого полимера от молекулярной массы полимера выражается формулой: $[\eta] = 3,5 \cdot 10^{-4} M^{0,5}$. Какова конформация макромолекул данного полимера?
5. Как изменяется характеристическая вязкость $[\eta]$ раствора полимера при повышении температуры раствора?
6. Как соотносятся между собой значения средней молекулярной массы одного и того же полидисперсного полимера, определяемые вискозиметрически в хорошем и в плохом растворителе?

Рекомендуемая литература

1. Кленин В.И., Федусенко И.В. Высокомолекулярные соединения : учебник. — 2-е изд., испр. — СПб. : Лань, 2013. — С. 109–117.
2. Семчиков Ю.Д., Жильцов С.Ф., Зайцев С.Д. Введение в химию полимеров : учеб. пособие. — 2-е изд., стер. — СПб. : Лань, 2014. — С. 137–143.

Лабораторная работа 9 Растворы полиэлектролитов

Теоретическая часть

Высокомолекулярные соединения, макромолекулы которых содержат ионогенные группы, способные к диссоциации на ионы, называют полиэлектролитами. В зависимости от природы и степени диссоциации ионогенных групп полиэлектролиты делятся на сильные и слабые поликислоты и полиоснования, а также на полиамфолиты.

Сильные полиэлектролиты в водных растворах полностью ионизованы независимо от значения рН. Сильные поликислоты содержат сульфогруппы, сульфатные или фосфатные группы, например поливинилсульфоуксусная кислота $[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{SO}_3\text{H})-]_n$, сильные полиоснования – четвертичные аммониевые группы, например ионены $[-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_x\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_y-]_n \cdot 2n\text{Br}^-$. Заряд слабых поликислот и полиоснований определяется величинами констант диссоциации K ионогенных групп и существенно зависит от рН раствора. Типичные слабые поликислоты содержат карбоксильную группу, например полиакриловая кислота $[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})-]_n$, слабые полиоснования – первичные, вторичные, третичные аминогруппы, способные протонироваться в водных средах, например поливиниламин $[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)-]_n$. Полиамфолиты содержат как кислотные, так и основные группы. Суммарный заряд полиамфолитов при изменении рН раствора может менять знак; значение рН, при котором он равен нулю, называется *изоэлектрической точкой*. Полиамфолитами являются белки и нуклеиновые кислоты.

Из-за наличия кулоновских взаимодействий (отталкивания одноименно заряженных групп в макромолекуле и притяжения противоположно заряженных к полииону) поведение водных растворов линейных полиэлектролитов существенно отличается от поведения как неионогенных (незаряженных) полимеров, так и низкомолекулярных электролитов. Благодаря электростатическому отталкиванию между одноименно заряженными ионогенными группами макромолекула полиэлектролита стремится развернуться и приобрести более асимметричную форму по сравнению с формой статистического клубка, характерной для незаряженных цепей.

Поэтому в растворах полиионы имеют значительно большие размеры и асимметрию, чем макромолекулы той же химической природы, но лишённые заряда. Эта особенность полиэлектролитов обнаруживается при вискозиметрических, седиментационных и диффузионных исследованиях, при изучении явлений переноса в растворах полиэлектролитов в электрических полях, например электрофореза и электропроводности.

Размеры полииона в водных растворах сильно зависят от линейной плотности заряда (величины заряда полиэлектролита, приходящейся на единицу его контурной длины). Так, при диссоциации всех карбоксильных групп высокомолекулярной полиакриловой кислоты объём, занимаемый таким полиионом в разбавленном водном растворе, увеличивается более чем на два порядка по сравнению с объёмом макромолекулы полиакриловой кислоты, в которой все карбоксильные группы находятся в протонированной форме — COOH . Разворачивание цепи полиэлектролита проявляется в прогрессирующем возрастании приведенной вязкости $\eta_{\text{пр}}$ бессолевого водного раствора полиэлектролита при уменьшении его концентрации (полиэлектролитный эффект), в то время как для растворов неионогенных макромолекул характерно линейное уменьшение $\eta_{\text{пр}}$ при разбавлении. Объясняется этот эффект тем, что при разбавлении растворов полиэлектролитов увеличивается объём, в котором распределяются противоионы, экранирующие кулоновское отталкивание между фиксированными зарядами полииона, вследствие чего возрастает их отталкивание и происходит прогрессирующее разворачивание полииона.

Конформация полиэлектролитов определяется также наличием в растворе низкомолекулярных электролитов, например простых (1,1-валентных) солей. Введение их в раствор приводит к экранированию зарядов полииона и уменьшению электростатического отталкивания между ними, а следовательно, и степени разворачивания полииона, зависящей от концентрации низкомолекулярного электролита. При значительных концентрациях солей (порядка 1М) вклад кулоновских взаимодействий в разворачивание цепей исчезает, и их размеры совпадают с размерами неионогенных цепей той же химической природы. Дальнейшее введение низкомолекулярных

электролитов в растворы полиэлектролитов может привести к высаливанию — выделению полиэлектролитов в отдельную, чаще всего жидкую фазу.

Изменение конформации макромолекул полиэлектролитов необходимо учитывать при изучении свойств полиэлектролитов от их концентраций. В этих случаях обычно используют режимы разбавлений, при которых ионная сила остается неизменной, — т. н. изоионное разбавление. Часто измерения проводят при высоких концентрациях простых солей, достаточных для эффективного экранирования кулоновских взаимодействий.

Полиамфолиты в изоэлектрической точке, когда число положительных и отрицательных зарядов одинаково, а суммарный заряд макромолекулы равен нулю, имеют компактную конформацию, стабилизированную кулоновским притяжением между противоположно заряженными группами. При этом достигается минимальное значение вязкости раствора полиэлектролита. Экранирование электростатического взаимодействия при введении в раствор низкомолекулярных солей сопровождается разворачиванием макромолекул.

Изоэлектрическое значение рН водного раствора полиамфолита, которое не зависит от его концентрации, обычно определяется экспериментальными методами, такими как электрофорез, основанный на измерении в электрическом поле скорости перемещения частиц $v = uE$ (u — электрофоретическая подвижность, зависящая от заряда, размеров и формы макроиона, от характера его взаимодействия с окружающими низкомолекулярными ионами и т. д., а E — напряженность поля). При этом, применяя в качестве растворителя буферные растворы, находят значение рН, когда $u = v/E = 0$, что отвечает изоэлектрической точке.

Если в растворе отсутствуют посторонние ионы, которые переносятся вместе с макроионами во время электрофореза, или полиамфолит адсорбирует положительно и отрицательно заряженные ионы в одинаковой степени, то рН раствора определяется только диссоциацией ионогенных групп самой макромолекулы. В этом случае состояние, при котором $u = 0$, соответствует *изоионной точке* (ИИТ).

ИИТ по определению может быть измерена как рН изоионного раствора, т. е. раствора полиамфолита в воде в отсутствие

посторонних ионов. ИИТ может быть также определена из кривых титрования полиамфолита. Выполняя титрование при разных ионных силах раствора, получают серию кривых титрования, которые различаются наклоном в кислой и щелочной областях, но все пересекаются в одной точке, соответствующей ИИТ. Иначе ее можно определить путем подбора раствора с таким значением рН, которое не изменяется при добавлении в раствор полиамфолита. Необходимо учитывать, что ИИТ в отличие от изоэлектрической точки зависит от концентрации раствора и совпадает с ней лишь при рН 7. С уменьшением концентрации полиамфолита в изоионном растворе средний заряд макромолекулы увеличивается. Соответственно изменяется значение рН раствора (в кислой области рН уменьшается, в щелочной – увеличивается). Однако при достаточно высокой концентрации (порядка 1 %) заряд макромолекул в изоионном растворе становится очень малым, и ИИТ практически перестает зависеть от концентрации раствора.

Экспериментальная часть

Определение изоионной точки полиамфолита

Цель работы: определение изоионной точки желатина.

Реактивы: желатин пищевой; 0,01 н. водный раствор HCl.

Приборы и посуда: лабораторный рН-метр; термостат; магнитная мешалка; аналитические весы; мерный цилиндр на 25 мл; стаканы на 50 мл (6 шт.).

Методика выполнения работы

Работа выполняется на рН-метре со стеклянным электродом в качестве измерительного при 40 °С. В термостатированной ячейке для титрования готовят последовательно шесть растворов со следующими значениями рН: 6,5; 6,0; 5,5; 5,0; 4,5; 4,0. Для этого к каждой порции дистиллированной воды (40 мл) добавляют необходимое количество 0,01 н. раствора HCl, измеряя рН растворов при 40 °С (рН₁). Затем эти растворы переливают в 6 пронумерованных стаканчиков и в каждый из них вносят такое количество желатина, чтобы получились 1%-е растворы. Желатин растворяют при нагревании

до 40 °С и перемешивании на магнитной мешалке. Вновь измеряют рН всех растворов (рН₂).

Форма записи результатов:

№ п/п	рН ₁	рН ₂	$\Delta\text{pH} = \text{pH}_1 - \text{pH}_2$

Строят график зависимости ΔpH от рН₁. Находят изоионную точку желатина.

Отчет

Отчет должен содержать цель работы, краткое описание эксперимента, экспериментальные и расчетные результаты.

Экспериментальные и расчетные результаты представляют в виде таблиц со всеми промежуточными значениями и графических зависимостей. Заключительной частью отчета являются выводы по результатам исследований.

Вопросы для самоконтроля

1. Как изменяется удельная вязкость водного раствора полиакриловой кислоты при увеличении рН от 3 до 10?
2. Как изменяется кажущаяся константа диссоциации высокомолекулярной полиакриловой кислоты с увеличением молекулярной массы полимера?
3. В каких условиях можно измерить молекулярную массу полиакриловой кислоты методом вискозиметрии?
4. Как изменяется приведенная вязкость полиакриловой кислоты в диоксане при разбавлении раствора?
5. Как изменяется вязкость разбавленного раствора полиамфолита при изменении рН раствора и прохождении его через изоэлектрическую точку?
6. К какому из электродов будут двигаться в электрическом поле макромолекулы полиамфолита в изоионном растворе при рН > 7?

Рекомендуемая литература

1. Кленин В.И., Федусенко И.В. Высокомолекулярные соединения : учебник. — 2-е изд., испр. — СПб. : Лань, 2013. — С. 415–424.
2. Семчиков Ю.Д., Жильцов С.Ф., Зайцев С.Д. Введение в химию полимеров : учеб. пособие. — 2-е изд., стер. — СПб. : Лань, 2014. — С. 149–162.

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ЭНЕРГЕТИКИ

(институт)

Химическая технология и ресурсосбережение

(кафедра)

**ОТЧЕТ ПО ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЕ
ПО ДИСЦИПЛИНЕ «ХИМИЯ И ФИЗИКА
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ»**

на тему « _____ »
(наименование)

Выполнил:

(Ф. И. О., группа)

Преподаватель:

(Должность, Ф. И. О.)

(Личная подпись и дата)

Тольятти 20__ г.