

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
УЗБЕКИСТАНА ИМЕНИ МИРЗО УЛУГБЕКА**



**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
ПО ХИМИИ
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ**

Ташкент - 2020

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА
ИМЕНИ МИРЗО УЛУГБЕКА**

Рахимов Т.Х., Мухамедиев М.Г., Шахидова Д.Н.

**Лабораторный практикум
по химии высокомолекулярных соединений**

Методическое пособие

Ташкент – 2020

Методическое пособие разработано профессорско-преподавательским коллективом кафедры Химии полимеров Химического факультета Национального университета Узбекистана им. Мирзо Улугбека. Оно содержит методические указания по проведению лабораторных работ по синтезу высокомолекулярных соединений, их свойствам в растворах и в конденсированных состояниях, химическим и механическим свойствам и строению.

Для каждого раздела имеются соответствующие указания по выполнению лабораторных работ.

Методическое пособие разработано в соответствии с Учебными программами общего курса «Высокомолекулярные соединения» по направлению образования студентов бакалавриатуры 5140500 – Химия, и предназначено для студентов химических факультетов университетов.

Пособие будет полезным для студентов и магистрантов других высших учебных заведений, в которых преподается химия и физика высокомолекулярных соединений, а также для докторантов и научных сотрудников, работающих в этой сфере.

Рецензенты:

Сманова С.А. - д.х.н., профессор, заведующий кафедрой НУУз

Ихтиярова Г.А. - д.х.н., профессор, заведующий кафедрой ТГТУ

Настоящее методическое пособие обсуждено и одобрено на заседании кафедры Химии полимеров № 7, состоявшемся 30 ноября 2019 г.

Методическое пособие рассмотрено и одобрено на заседании методического совета Химического факультета (протокол № 4 от 4 декабря 2019 г.).

Рекомендовано к печати Решением методического совета университета № __ от __ декабря 2019 г. (протокол № __).

Методическое пособие предназначено для студентов направления образования 5140500-Химия.

Оглавление

I. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ	6
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	6
ЛАБ. РАБОТА 1.1. ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА	8
ЛАБ. РАБОТА 1.2. ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ ИНИЦИАТОРА	10
ЛАБ. РАБОТА 1.3. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ МОНОМЕРА НА СКОРОСТЬ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ	12
ЛАБ. РАБОТА 1.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ ИНИЦИИРОВАНИЯ ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТИЛМЕТАКРИЛАТА.....	15
ЛАБ. РАБОТА 1.5. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА В РАСТВОРЕ	17
ЛАБ. РАБОТА 1.6. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА В ПРИСУТСТВИИ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ИНИЦИАТОРОВ.....	19
ЛАБ. РАБОТА 1.7. СУСПЕНЗИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА	20
ЛАБ. РАБОТА 1.8. КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА В МАССЕ.....	21
ЛАБ. РАБОТА 1.9. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ	23
ЛАБ. РАБОТА 1.10. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В МАССЕ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ.....	25
ЛАБ. РАБОТА 1.11. КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА.....	26
II. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ	28
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	28
ЛАБ. РАБОТА 2.1. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ	29
ЛАБ. РАБОТА 2.2. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ.....	31
ЛАБ. РАБОТА 2.3. СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА И Н-БУТИЛАКРИЛАТА.....	33
ЛАБ. РАБОТА 2.4. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ	34
ЛАБ. РАБОТА 2.5. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ СТЕПЕНЯХ ПРЕВРАЩЕНИЙ	37
ЛАБ. РАБОТА 2.6. СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА С АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ СООТНОШЕНИЯХ МОНОМЕРОВ.....	39
III. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ	43
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	43
ЛАБ. РАБОТА 3.1. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ФТАЛЕВОГО АНГИДРИДА С ГЛИЦЕРИНОМ	45
ЛАБ. РАБОТА 3.2. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ С ФТАЛЕВЫМ АНГИДРИДОМ	46
ЛАБ. РАБОТА 3.3. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ АДПИНОВОЙ КИСЛОТЫ С ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ	49
ЛАБ. РАБОТА 3.4. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ И ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ	51
ЛАБ. РАБОТА 3.5. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ФЕНОЛА С БЕНЗАЛЬДЕГИДОМ	54
ЛАБ. РАБОТА 3.6. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ АДПИНОВОЙ КИСЛОТЫ С ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ	55
ЛАБ. РАБОТА 3.7. ПОЛУЧЕНИЕ ЛИНЕЙНОГО ПОЛИУРЕТАНА ИЗ 2,4-ТОЛУИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА И ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ	56
ЛАБ. РАБОТА 3.8. ПОЛУЧЕНИЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ	57
ЛАБ. РАБОТА 3.9. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ МОЧЕВИНЫ С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ.....	59
ЛАБ. РАБОТА 3.10. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ФЕНОЛА С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ	60
IV. ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ	62
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	62
ЛАБ. РАБОТА 4.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ УДЛИНЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ВОЛОКОН	64
ЛАБ. РАБОТА 4.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ РАЗМЯГЧЕНИЯ.....	66
ЛАБ. РАБОТА 4.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДАРОПРОЧНОСТИ ПОЛИМЕРОВ	67
V. ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ	69
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	69
ЛАБ. РАБОТА 5.1. ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ	70
ЛАБ. РАБОТА 5.2. ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ ДИНАМОМЕТРИЧЕСКОМ МЕТОДОМ	71
ЛАБ. РАБОТА 5.3. ИЗУЧЕНИЕ ЯВЛЕНИЯ ГИСТЕРЕЗИСА ПРИ ДЕФОРМАЦИИ ПОЛИМЕРОВ.....	73
VI. РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ	75
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	75
ЛАБ. РАБОТА 6.1. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА КИНЕТИКУ НАБУХАНИЯ ПОЛИМЕРОВ	76
ЛАБ. РАБОТА 6.2. ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ СЕТКИ СШИТОГО ПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ СТЕПЕНИ РАВНОВЕСНОГО НАБУХАНИЯ ПОЛИМЕРОВ.....	77
ЛАБ. РАБОТА 6.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ θ -ТЕМПЕРАТУРЫ ПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ КРИТИЧЕСКИХ ТЕМПЕРАТУР РАСТВОРЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ ...	79
ЛАБ. РАБОТА 6.4. ИЗУЧЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ	81

VII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРОВ	84
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	84
ЛАБ. РАБОТА 7.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИАМИДОВ.....	86
ЛАБ. РАБОТА 7.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРОВ ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ	87
ЛАБ. РАБОТА 7.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРОВ КРИОСКОПИЧЕСКИМ МЕТОДОМ	89
ЛАБ. РАБОТА 7.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРОВ ОСМОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ	91
ЛАБ. РАБОТА 7.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИЭФИРОВ.....	93
ЛАБ. РАБОТА 7.6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ.....	94
ЛАБ. РАБОТА 7.7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИМЕРА ПРИ ФРАКЦИОНИРОВАНИИ ДРОБНЫМ ОСАЖДЕНИЕМ	98
ЛАБ. РАБОТА 7.8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИМЕРА ПРИ ФРАКЦИОНИРОВАНИИ ДРОБНЫМ РАСТВОРЕНИЕМ	101
VIII. РАСТВОРЫ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ	105
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	105
ЛАБ. РАБОТА 8.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННОЙ ЁМКОСТИ ИОНИТА	106
ЛАБ. РАБОТА 8.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ТОЧКИ ПОЛИАМФОЛИТА (ЖЕЛАТИНА)	107
ЛАБ. РАБОТА 8.3. ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА В ВОДНЫХ И СОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ.....	109
IX. ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ.....	111
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	111
ЛАБ. РАБОТА 9.1. ЩЕЛОЧНОЙ ГИДРОЛИЗ СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ.....	112
ЛАБ. РАБОТА 9.2. ИЗУЧЕНИЕ ГИДРОЛИЗА ПОЛИАКРИЛАМИДА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ ЩЕЛОЧИ И ПОЛИМЕРА.....	113
ЛАБ. РАБОТА 9.3. ЩЕЛОЧНОЙ ГИДРОЛИЗ ПОЛИАКРИЛАМИДА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ	115
ЛАБ. РАБОТА 9.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЛА АЦЕТИЛЬНЫХ ГРУПП В АЦЕТАТАХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ	117
ЛАБ. РАБОТА 9.5. ЧАСТИЧНЫЙ ГИДРОЛИЗ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНОГО ВОЛОКНА «НИТРОН».....	119
ЛАБ. РАБОТА 9.6. ПОЛУЧЕНИЕ АНИОНИТА НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНОГО ВОЛОКНА «НИТРОН».....	121
ЛАБ. РАБОТА 9.7. ХИМ. ПРЕВРАЩЕНИЕ ПАН ВОЛОКНА «НИТРОН» ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ГИДРОКСИЛАМИНА.....	122
ЛАБ. РАБОТА 9.8. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ ЩЕЛОЧНОЙ ГИДРОЛИЗ АКРИЛАМИДА И ПОЛИАКРИЛАМИДА.....	123
ЛАБ. РАБОТА 9.9. АЛКОГОЛИЗ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА.....	126
ЛАБ. РАБОТА 9.10. ЭТЕРИФИКАЦИЯ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА УКСУСНЫМ АНГИДРИДОМ	129
ЛАБ. РАБОТА 9.11. АЦЕТИЛИРОВАНИЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА ФОРМАЛЬДЕГИДОМ	131
X. ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРОВ	135
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	135
ЛАБ. РАБОТА 10.1. ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА.....	136
ЛАБ. РАБОТА 10.2. ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИАМИДА.....	138
ЛАБ. РАБОТА 10.3. ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРОВ.....	138
ЛАБ. РАБОТА 10.4. ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА.....	141
ЛАБ. РАБОТА 10.5. ИЗУЧЕНИЕ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИАКРИЛАМИДА В РАСТВОРЕ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ.....	143
ЛАБ. РАБОТА 10.6. ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИАКРИЛАМИДА В РАСТВОРЕ.....	144
ЛИТЕРАТУРА.....	147
ИНТЕРНЕТ - РЕСУРСЫ:	147

І.ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Полимеризация мономеров – наиболее широко распространенный способ получения полимеров, особенно тех, что получают миллионами и сотнями тысяч тонн в год - полиэтилен, полипропилен, полистирол и его сополимеры, поливинилхлорид, поливинилацетат и многие другие. Вот почему такие полимеры нередко называют полимеризационными.

Полимеризацией называют процесс соединения молекул мономера между собой без выделения побочных продуктов:



Молекулы мономера, включенные в состав полимера, становятся мономерными звеньями. Полимеризуются обычно мономеры

- с кратными (двойными или тройными) связями,
- циклические мономеры (окиси, лактамы и др.).

В процессе полимеризации образуются промежуточные соединения, в зависимости от природы которых и их реакционной способности полимеризацию подразделяют на цепную и ступенчатую, а цепную в свою очередь делят на радикальную и ионную.

Реакция цепной полимеризации состоит из **трех** стадий:

1. инициирование молекул мономера – образование активного центра (радикала, положительного иона или отрицательного иона):



2. рост цепей:



3. обрыв цепей:



При радикальной полимеризации активным центром является свободный радикал – незаряженная частица с неподеленным электроном, при ионной – положительно или отрицательно заряженный ион. Полимеризоваться по радикальному механизму могут практически все мономеры с двойной или тройной связью.

Для начала полимеризации мономер необходимо инициировать, перевести в активное состояние. В зависимости от способа появления радикалов, начинающих цепь, различают термическую, фотохимическую, радиационную и так называемую инициированную полимеризацию. Если в

первых трех видах полимеризации источник появления радикалов очевиден, то в инициированной полимеризации, кстати, наиболее распространенной, источником радикалов являются специально вводимые в систему вещества, легко распадающиеся на радикалы, – пероксиды и гидропероксиды, азосоединения, дисульфиды, металлорганические и другие соединения.

При ионной полимеризации реакционными центрами являются ионы в «чистом виде», ионные пары или сильно поляризованные комплексы. Для возникновения таких реакционных центров необходим катализатор. Катализаторами катионной полимеризации являются широко известные в органической химии катализаторы Фриделя – Крафта, кислоты по Льюису и обычные минеральные кислоты. Катализаторы анионной полимеризации – щелочные металлы, их амиды и алкоголяты, различные металлорганические соединения, основания по Льюису.

Образование активных центров при полимеризации обычно протекает медленно, и в большинстве случаев именно этот процесс определяет общую скорость реакции образования полимера. Рост цепей обычно происходит очень быстро, подчиняясь известным из кинетики химических реакций закономерностям цепных неразветвленных процессов. Обрыв цепей, а точнее, прекращение роста цепей зависит от вида полимеризации.

В радикальной полимеризации обрыв цепей идет либо по механизму рекомбинации радикалов, когда просто соединяются два радикала, или по механизму диспропорционирования радикалов, когда при взаимодействии двух радикалов они становятся неактивными за счет образования у одного из них на конце двойной связи, а у другого – за счет присоединения атома водорода по месту нахождения свободной валентности.

При катионной и особенно при анионной полимеризации обрыва цепей не происходит. При катионной полимеризации рост цепей прекращается за счет реакций передачи цепей - переноса активного центра от растущего макроиона на какую-либо другую частицу: молекулу растворителя, молекулу мономера, противоион, примесь. При анионной полимеризации нет и передачи цепей: после полимеризации всего мономера активный центр не исчезает, полимер остается «живым» и при введении дополнительной порции мономера процесс полимеризации будет продолжаться.

Если в качестве катализаторов анионной полимеризации используются известные в органической химии катализаторы Циглера – Натта, окисные или алфиновые катализаторы, то в процессе полимеризации образуются стереорегулярные (координационные) полимеры – полимеры определенного пространственного строения, изотактические или синдиотактические, а сама полимеризация в этом случае называется стереоспецифической, анионно-координационной.

Полимеризоваться может и смесь мономеров, образуя сополимеры обычно с беспорядочно расположенными по цепи мономерными звеньями разной природы, так называемые статистические сополимеры, и очень редко со строго чередующимися мономерными звеньями. Известны следующие способы проведения полимеризации: **в блоке (в массе), в растворе, суспензии, эмульсии, в твердой и газовой фазах**. Выбор того или иного способа для промышленного получения конкретных полимеров определяется многими причинами и в каждом конкретном случае решается независимо.

Полимеризацией получают полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины, полистирол и его сополимеры, поливинилхлорид, политетрафторэтилен и прочие галоидсодержащие полимеры, поливинилацетат, различные полиакрилаты и многие другие полимеры.

Лаб. работа 1.1. ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

а)Цель работы:

Определение скорости полимеризации стирола по изменению показателя преломления реакционной смеси.

б)Реактивы и оборудование:

- Стирол
- ДАК (динитрил азоизомасляной кислоты)
- Пробирки с шлифованными пробками на 5-10 см – 3 шт.
- Термостат – 1 шт.

с)Методика работы:

В три пробирки с шлифованными пробками помещают по 3 мл раствора ДАК в стироле с концентрацией соответственно 0,2%, 0,5% и 1,0% от массы мономера.

Пробирки помещают в термостат с температурой 70°C. Через 10 мин после начала термостатирования из каждой пробирки стеклянной палочкой отбирают несколько капель мономера и помещают на часовое стекло для определения показателя преломления. Затем измеряют показатель преломления n_D . Определяют глубину превращения стирола в полистирол в данный момент времени.

Для каждой концентрации инициатора при данной температуре отбирают не менее пяти проб. Полученные данные вносят в таблицу (Таблица 1)

Таблица 1. Влияние концентрации инициатора

<i>Загрузка, г</i>		<i>Концентрация инициатора, % от массы мономера</i>	<i>Продолжительность полимеризации, мин</i>	<i>nD смеси</i>	<i>Выход полимера</i>	
Мономер	Инициатор				г	%

По результатам таблицы для каждой концентрации инициатора строят график в координатах выход полимера (в %) от продолжительности полимеризации. Из полученных кривых рассчитывают начальную скорость полимеризации ϑ (моль/л с) по формуле:

$$\vartheta = \frac{x\% \cdot \text{час} \cdot [M]}{3600 \cdot 100}$$

здесь

- $[M]$ – концентрация мономера и инициатора (в моль/л с), которые находят по формулам:

$$[M] = \frac{g \cdot 1000}{V \cdot M}$$

$$[I] = \frac{g \cdot 1000}{V \cdot M}$$

где

- g – навеска мономера и инициатора в г.
- M_M и M_I – молекулярные массы мономера и инициатора
- V – объем загрузки (3 мл)

Результаты расчетов вносят в таблицу (Таблица 2)

Таблица 2. Скорость полимеризации

<i>Концентрация инициатора</i>		<i>Начальная скорость полимеризации, моль/л сек</i>	<i>Lgϑ</i>	<i>lg [I]</i>
%	моль/л			

По полученным данным строят график в координатах $\lg \vartheta - \lg [I]$. Вычисляют тангенс угла наклона $\text{tg} \alpha$ полученной прямой, который численно равен порядку реакции по инициатору.

Определение начальной скорости полимеризации позволяет вычислить значение $K_p/K_0^{0,5}$, по уравнению

$$\vartheta = (2K_{\text{расп}} \cdot f)^{1/3} \cdot [I]^{1/2} \frac{K_p}{K_0^{0,5}} [M]$$

где

- $K_{\text{расп}}$ – константа распада инициатора ($K_{\text{расп}} = 12 \cdot 10^{-6}$)

- f – эффективность инициатора ($f=0,7$)
- $[I]$ – концентрация инициатора (в моль/л)
- $[M]$ – концентрация мономера (в моль/л)

d) Задание:

- Рассчитать порядок реакции по инициатору “ n ”
- Вычислить значение $K_p/K_o^{0,5}$, если известно, что

$$\vartheta = \vartheta_{\text{ин}}^{1/2} \frac{K_p}{K_o} [M]$$

$$\vartheta_{\text{ин}} = 2K_{\text{расп}} \cdot f \cdot [I]$$

Лаб. работа 1.2. ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ ИНИЦИАТОРА

a) Цель работы:

Определение порядка реакции по инициатору при полимеризации метилметакрилата.

b) Реактивы и оборудование:

- Метилметакрилат
- Динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК)
- Дилатометры на 1 мл - 3 шт.
- Сосуд Дьюара
- Термостат
- Катетометр
- Секундомер
- Пипетка
- Пробирки - 3 шт.

c) Методика работы:

В 3-х пробирках содержащих по 1 мл метилметакрилата, растворяют 0,002; 0,005; 0,012 г ДАК (0,2; 0,5; 1,0 от массы мономера).

Для определения начального объема реакционной смеси взвешивают сначала пустой дилатометр, а затем дилатометр с жидкостью. По разности определяют начальный объем смеси (V).

Для заполнения дилатометра смесью используют капиллярную воронку, которую опускают до дна дилатометра. Уровень жидкости в заполненном дилатометре должен быть на 3 – 4 см ниже верха капилляра дилатометра. Уровень жидкости (мениск) в капилляре можно установить и при термостатировании. В этом случае для нахождения веса жидкости в дилатометре его необходимо сразу взвесить после измерений контракции.

Уменьшение объема смеси фиксируют через определение промежутки времени (1-2 мин) в течение 20-30 мин. Измерение проводят последовательно для 3-растворов.

Результаты измерения заносят в таблице (Таблица 3).

Таблица 3. Изменение реакционной смеси с продолжительность полимеризации

<i>Продолжительность полимеризации, мин</i>	<i>Раствор-1</i>			<i>Раствор-2</i>			<i>Раствор-3</i>		
	h, см	ΔV	x, %	h, см	ΔV	x, %	h, см	ΔV	x, %

Степень превращение мономера в полимер X (в %) рассчитывают по формуле:

$$x = \frac{\Delta V}{V \cdot K} \cdot 100$$

где

- V – начальный объем реакционной смеси
- ΔV – изменение объема реакционной смеси за данное время

$$\Delta V = \Delta h \pi r^2$$

где

- r – радиус капилляра – 0,6 мм

$$K = \frac{\rho_n - \rho_M}{\rho_n}$$

- K – коэффициент контракции, определяющий изменение объема мономерной смеси при данной температуре в результате превращения мономера в полимер (здесь $\rho_M = 0,946$ г/см³ плотность мономера, $\rho_n = 1.14$ г/см³ – плотность полимера).

На основании полученных данных строят график зависимости выхода полимера (в %) от времени полимеризации (в мин) затем из полученных кривых рассчитывают начальную скорость полимеризации ϑ (моль/л сек.) по формуле:

$$\vartheta = \frac{x\% \text{час} \cdot [M]}{3600 \cdot 100}$$

где

- [M] – концентрация мономера в моль/л.

$$[M] = \frac{q \cdot 1000}{V \cdot M_M}$$

- q – навеска мономера (в г)
- M_M – молекулярная масса мономера

- V – объем мономера
- Результаты расчетов заносят в таблицу (Таблица 4).

Таблица 4. Скорость полимеризации

<i>Концентрация инициатора</i>		<i>Скорость полимеризации, моль/л сек</i>	$\lg \vartheta$	$Lg [I]$
%	МОЛЬ/Л			

$$[I] = \frac{g \cdot 1000}{V \cdot M_M}$$

где

- $[I]$ – концентрация инициатора (моль/л)
- g – навеска инициатора (в г)
- M_M – молекулярная масса инициатора
- V – объем мономера

Из графической зависимости $\lg \vartheta$ от $\lg [I]$ вычисляют тангенс угла наклона ($tg\alpha$) полученной прямой, который численно равен порядку реакции по инициатору – “ n ”.

Определения начальной скорости полимеризации позволяет вычислить значение по уравнению:

$$V = (2K_{рас} \cdot f)^{1/2} \frac{K_p}{K_0^{0.5}} [M]$$

где

- $K_{рас}$ – константа распада инициирования ($12 \cdot 10^{-6}$)
- f – эффективность инициирования (0,7)
- $[M]$ – концентрация мономера (моль/л)

Известно, что

$$\vartheta = \vartheta_{ин}^{1/2} \frac{K_p}{K_0^{0.5}} [M]$$

d)Задание:

- Рассчитать порядок реакции по инициатору “ n ”
- Вычислить значение $K_p/K_0^{0.5}$

Лаб. работа 1.3. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ МОНОМЕРА НА СКОРОСТЬ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

a)Цель работы:

Определение порядка реакции по мономеру при полимеризации метилмеакрилата в растворе, бензоле.

b) Реактивы и оборудование:

- Метилметакрилат
- ДАК (динитрил азо-бис-изомасляной кислоты)
- Бензол
- Дилатометры на 2 мл – 3 шт.
- Сосуд Дьюара
- Термостат
- Катетометр
- Секундомер
- Пробирки – 3 шт.
- Пипетки.

с) Методика работы:

В три пробирки помещают по 0,0075 г ДАК 0,5% от массы мономера и в каждую пробирку добавляют по 1,6 мл метилметакрилата. Затем в первую, вторую и в третью пробирки, соответственно наливают 0,5 мл, 1,0 мл и 2,0 мл бензола.

Для определения начального объема реакционной смеси, взвешивают сначала пустой дилатометр, а затем дилатометр с жидкостью. По разности определяют начальный объем реакционной смеси (V). Заполнение дилатометров осуществляется так, чтобы мениск жидкости находился на 4-5 см ниже верхней части дилатометра. Заполнение дилатометров осуществляется путем охлаждения ампульной части с помощью жидкого азота. Заполненный дилатометр помещают в термостат и через 10 мин фиксируют уровень мениска с помощью катетометра (цена 10 делений на катетометре соответствует 0,065 см). Уменьшение объема смеси фиксируют через определенные промежутки времени (2 мин) в течение 20-30 мин. Измерение проводят последовательно для трёх растворов. Результаты измерений заносят в таблицу (Таблица 5).

Таблица 5. Влияние продолжительности полимеризации на ее степень

<i>Продолжительность полимеризации, мин</i>	<i>Раствор-1</i>			<i>Раствор-2</i>			<i>Раствор-3</i>		
	h, см	ΔV	x, %	h, см	ΔV	x, %	h, см	ΔV	x, %

Степень превращение мономера в полимер X (в %) рассчитывают по формуле:

$$x = \frac{\Delta V}{V \cdot K} \cdot 100$$

где

- V – начальный объем реакционной смеси
- ΔV – изменение объема реакционной смеси за данное время

$$\Delta V = \Delta h \pi r^2$$

где

- r – радиус капилляра, $r = 0,5$ мм.

$$K = \frac{\rho_n - \rho_M}{\rho_n}$$

- K – коэффициент контракции, определяющий степень изменения объема мономерной смеси при данной температуре, при превращения мономера в полимер (плотность мономера $\rho_M = 0,892$ г/см³, плотность полимера $\rho_n = 1,06$ г/см³).

По данным таблицы строят график зависимости выхода полимера (%) от времени полимеризации (мин). По полученным кривым рассчитывают начальную скорость полимеризации ϑ (моль/л с) по формуле:

$$\vartheta = \frac{x\% \text{час} \cdot [M]}{3600 \cdot 100}$$

где

- $[M]$ – концентрация мономера в моль/л.

$$[M] = \frac{q \cdot 1000}{V \cdot M_M}$$

здесь

- q – навеска мономера (в г)
- M – молекулярная масса мономера
- V – суммарный объем мономера и растворителя.

Из графической зависимости $\lg V$ от $\lg [M]$ вычисляют тангенса угла наклона $\text{tg} \alpha$, который численно равен порядку реакции по мономеру “ m ”

Результаты расчетов вносят в таблицу (Таблица 6).

Таблица 6. Расчеты образования полимера

<i>Концентрация мономера</i>		<i>Скорость полимеризации, моль/л сек</i>	<i>lgϑ</i>	<i>Lg [M]</i>
<i>%</i>	<i>моль/л</i>			

d) Задание:

- Рассчитать порядок реакции по мономеру.

Лаб. работа 1.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ ИНИЦИИРОВАНИЯ ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТИЛМЕТАКРИЛАТА

а) Цель работы:

Определение скорости инициирования методом ингибирования.

б) Реактивы и оборудование:

- Бутилметакрилат
- ДАК
- 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидил-N-оксил (танан) или бензохинон (ингибитор)
- Дилатометр на 2 мл – 3 шт.
- Сосуд Дьюара – 1 шт.
- Термостат на 62⁰С – 1 шт.
- Катетометр – 1 шт.
- Секундомер – 1 шт.
- Пробирки на 10-20 мл – 3 шт.

с) Методика работы:

В 3-х пробирках растворяют 0,01 г ДАК (0,5% от массы мономера) в 2 мл бутилметакрилата. Во вторую и третью пробирку добавляют 0,05 мл (0,000035 г) и 0,1 мл (0,00007 г) из 0,1%-ного спиртового раствора таннина (или бензохинона).

Для определения начального объема реакционной смеси, взвешивают сначала пустой дилатометр, а затем дилатометр следующим образом: раствор бутилметакрилата наливают на верхнюю часть дилатометра, затем его опускают в сосуд Дьюара с жидким азотом. Заполнение дилатометра проводят так, чтобы мениск жидкости находился на 3-4 см ниже верхней части дилатометра. Заполненный дилатометр помещают в термостат с температурой 62⁰С и через 15 мин фиксируют уровень мениска с помощью катетометра (цена 10 делений на катетометре соответствует 0,065 см). Уменьшение объема смеси фиксируют через определенные промежутки времени (1-2 мин) в течение 10-20 мин. Измерения проводят последовательно для трёх растворов. Результаты измерений вносят в таблицу (Таблица 7)

Таблица 7. Определение скорости полимеризации

<i>Продолжительность полимеризации, мин</i>	<i>Раствор-1</i>			<i>Раствор-2</i>			<i>Раствор-3</i>		
	h, см	ΔV	x, %	h, см	ΔV	x, %	h, см	ΔV	x, %

Степень превращение мономера в полимер X (в %) рассчитывают по формуле:

$$x = \frac{\Delta V}{V \cdot K} \cdot 100$$

где

- V – начальный объем реакционной смеси при 620С ($\rho = 0,858$ г/см³).
- ΔV – изменение объема реакционной смеси за данное время при 620С заданное время

$$\Delta V = \Delta h \pi r^2$$

где

- r – радиус капилляра, $r = 0,5$ мм.
- K – коэффициент контракции, определяющий степень изменения объема мономерной смеси при данной температуре в результате изменения объема мономерной смеси, т.е. превращения мономера в полимер

$$K = \frac{\rho_n - \rho_M}{\rho_n}$$

здесь

- $\rho_M = 0,892$ г/см³ – плотность мономера
- $\rho_n = 1,06$ г/см³ – плотность полимера.

По данным таблицы строят график зависимости выхода полимера (х, %) от времени полимеризации ($t_{\text{мин}}$).

Вычисляют начальную скорость полимеризации ϑ (моль/с) по формуле:

$$\vartheta = \frac{x\% \text{час} \cdot [M]}{3600 \cdot 100}$$

здесь

$[M]$ – концентрация мономера (в моль/л)

$$[M] = \frac{g \cdot 1000}{V \cdot M}$$

где

- g – навеска мономера в г.
- M – молекулярная масса мономера
- v – объем загрузки (2 мл).

Определяют индукционный период ($t_{\text{инд}}$), а затем рассчитывают скорость инициирования по формуле:

$$\vartheta_{\text{ин}} = \frac{\alpha \cdot [x]}{t_{\text{инд}}}$$

где

- α – стехиометрический коэффициент, показывающий число оборванных реакционных цепей при израсходовании одной молекулы ингибитора (в

данном случае $\alpha=1$, поскольку использованный ингибитор танан является стабильным иминоксильным радикалом.

- $[x]$ – концентрация добавленного ингибитора, моль/л

$$[X] = \frac{g \cdot 1000}{V \cdot M}$$

здесь

- g – навеска ингибитора в г.
- M – молекулярная масса ингибитора
- v – объем загрузки (2 мл)
- $t_{\text{инд}}$ – продолжительность индукционного периода.

Зная скорость инициирования и начальную скорость полимеризации отношение $K_p/K_0^{0,5}$ легко может быть вычислено из уравнения:

$$\vartheta = \vartheta_{\text{ин}}^{1/2} \frac{K_p}{K_0^{0,5}} [M]$$

d)Задание:

- Рассчитать скорость инициирования.
- Определить значение $K_p/K_0^{0,5}$.

Лаб. работа 1.5. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА В РАСТВОРЕ

a)Цель работы:

Синтезировать полимер радикальной полимеризацией мономера в суспензии, определить выход полимера и найти содержание в полимере остаточного мономера.

b)Реактивы:

- 20 мл мономера – стирола
- 0,2 г инициатора полимеризации – перекиси бензоила
- 0,1 г стабилизатора суспензии – поливинилового спирта
- 500 мл дистиллированной воды

c)Посуда и приборы:

- Трехгорлая колба со шлифами на 250 мл
- Электроплитка
- Водяная баня
- Стеклянная воронка с фильтровальной бумагой
- Холодильник шариковый
- Мешалка с гидрозатвором
- Мерный цилиндр на 25 мл

- Чашка Петри
- Термометр

d) Последовательность выполнения работы:

- Приготовить посуду, приборы и реактивы.
- Взвесить (отмерить) необходимое количество мономера, инициатора и стабилизатора суспензии.
- Провести полимеризацию, отмечая в рабочем журнале изменения в реакционной массе по ходу процесса.
- Найти выход полимера.

e) Методика эксперимента:

Трехгорную колбу закрепляют в водяной бане на электроплитке, оснащают мешалкой с гидрозатвором, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой (Рисунок 1).

В колбу заливают 100 мл дистиллированной воды и включают мешалку и нагрев электроплитки, затем медленно вносят поливиниловый спирт. При вращающейся мешалке растворяют поливиниловый спирт в воде при температуре 90°C. Скорость вращения мешалки подбирают такой, чтобы в процессе растворения не образовывалась пена. Растворение при 90°C длится не более 10 мин. О полноте растворения судят по полной прозрачности раствора. Готовый раствор охлаждают до 80°C.

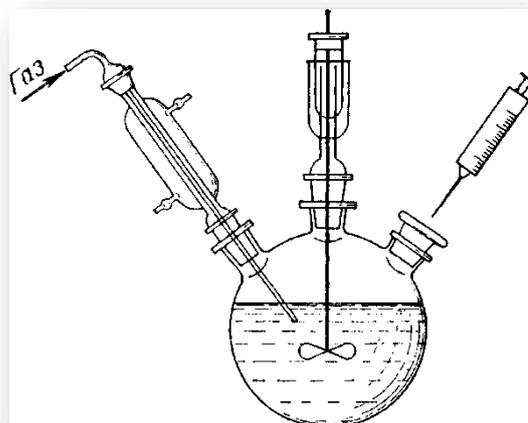


Рисунок 1. Прибор для проведения полимеризации

Пока идет растворение поливинилового спирта в мономере, растворяют инициатор и этот раствор переливают в капельную воронку. Из капельной воронки раствор инициатора в мономере переносят в водный раствор поливинилового спирта при непрерывно работающей мешалке. Скорость вращения мешалки теперь подбирают такой, чтобы капли мономера были не очень крупные, не более одного, максимум двух миллиметров, и равномерно распределялись по всему объему реакционной смеси. О равномерности капель удобно судить по «побелению» реакционной смеси, отсутствию на поверхности слоя мономера, отсутствию пены в реакционном объеме.

Реакцию полимеризации проводят при температуре $80 \pm 3^\circ\text{C}$ в течение примерно 2 ч. За это время молочно-белая реакционная смесь постепенно

светлеет, и в реакционном объеме становятся хорошо видны гранулы полимера.

В течение полимеризации необходимо поддерживать постоянной скоростью вращения мешалки, чтобы не произошло слипание образующихся гранул полимера в комок, или наматывание образующегося полимера на мешалку, или налипание образующегося полимера на стенки колбы. Все это может произойти только по причине неправильного подбора скорости вращения мешалки, которую необходимо тщательно подобрать и во время эксперимента следить за ней. Здесь, по всей видимости, не обойтись без квалифицированной помощи преподавателя или лаборанта.

По завершении процесса полимеризации, о чем надо обязательно проконсультироваться с преподавателем, реакционную массу в колбе при вращающейся мешалке охлаждают до комнатной температуры, выключают мешалку и разбирают установку. Если опыт проведен правильно, то в колбе будет почти прозрачный раствор, а на дне ее будут хорошо видны гранулы полимера в виде правильных мелких твердых шариков белого цвета. Полимер отделяют от маточного раствора в воронке с фильтром, многократно промывают теплой водой и высушивают при 50 – 60°C. Готовый сухой полимер взвешивают, рассчитывают его выход, а затем (по заданию преподавателя!) определяют в нем остаточное содержание мономера бромид-броматным методом.

f) Задание:

- Определить содержание остаточного мономера в полученном полимере (по специальному заданию преподавателя).
- Написать схемы реакций всех элементарных стадий процесса полимеризации стирола, инициируемых перекисью бензоила, (инициирование, рост цепей, обрыв цепей, передачи цепей).
- Составить отчет по лабораторной работе и защитить ее у преподавателя.

Лаб. работа 1.6. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА В ПРИСУТСТВИИ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ИНИЦИАТОРОВ

a) Цель работы:

Изучить кинетические закономерности протекания радикальной цепной полимеризации акрилонитрила в присутствии окислительно-восстановительной иницирующей системы.

b) Реактивы и оборудование:

- Акрилонитрил – 10 г
- Персульфат аммония 0,201 г

- Тиосульфат натрия 0,14 г
- Трехгорлая колба с обратным холодильником
- Мешалкой и термометром
- Воронка Бюхнера

с)Методика работы:

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

д)Задание:

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

Лаб. работа 1.7. СУСПЕНЗИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА

а)Цель работы:

Провести суспензионную полимеризацию стирола в присутствии перекиси бензоила и определить влияние концентрации инициатора на степень завершенности полимеризации.

б)Реактивы:

- Стирол
- Пероксид бензоила
- Поливиниловый спирт (ПВС)
- Четыреххлористый углерод
- Дистиллированная вода

с)Приборы и посуда:

- Пробирки с тубусом (или двухгорловые колбы)
- Мешалки
- Холодильники
- Стаканы
- Воронка Бюхнера

д)Методика работы:

В три стеклянных стакана помещают соответственно 0,1; 0,2 и 0,3 г перекиси бензоила и добавляют в каждый по 10 г стирол. Растворы

наливают в пробирки с тубусом, снабженные механическими мешалками и холодильниками, в каждую пробирку вводят раствор поливинилового спирта (0,4 г ПВС в 60 мл воды). Содержимое пробирок перемешивают с такой скоростью, чтобы капли мономера равномерно распределялись по всему объему жидкости. Затем пробирки нагревают на водяной бане до 75—80°C в течение 2 часов. По окончании реакции пробирки с суспензией охлаждают (при перемешивании) до комнатной температуры, полимер отделяют от маточника на воронке Бюхнера, промывают многократно водой, высушивают на воздухе и взвешивают. Определяют выход. Для определения степени завершенности реакции от каждого полимера отбирают навеску (0,2—0,3 г полимера) и растворяют ее в 10 мл четыреххлористого углерода (или хлороформа), находят бромное число. Содержание свободного мономера в полимере X определяют по формуле:

$$x = \frac{\text{б. ч. эксперимент}}{\text{б. ч. теоретич}} * 100\%$$

е)Задание:

- Написать схемы реакций всех элементарных стадий процесса полимеризации метилметакрилата
- Определить выход полимера во всех пробах
- Рассчитать содержание остаточного мономера в полимере.

Лаб. работа 1.8. КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА В МАССЕ

а)Цель работы:

Определить скорость полимеризации стирола по изменению показателя преломления реакционной смеси и порядок реакции полимеризации по инициатору.

б)Реактивы:

- Стирол
- Перекись бензоила или динитрил азо-бис-изомасляной кислоты
- Петролейный эфир (гексан, гептан)

с)Приборы и посуда:

- Рефрактометр
- Термостат
- Пробирки с пришлифованными пробками на 20—25 см³
- Стаканы на 100 см³
- Пипетки
- Часовые стекла

d) Методика работы:

В две пробирки с притертыми пробками помещают по 5 г стирола и добавляют соответственно 0,5 и 1% (от массы мономера) инициатора. Навески инициатора взвешивают на часовом стекле с точностью до четвертого знака после запятой. Приготовленные растворы продувают инертным газом в течение 15 мин и помещают в термостат с температурой 80°C. Через 10 мин после начала термостатирования из каждой пробирки стеклянной палочкой отбирают несколько капель раствора на часовое стекло для определения показателя преломления n_D^{20} . Последующие 5 проб отбирают из пробирок через каждые 10 мин. Рефрактометрический метод определения выхода полимера основан на измерении показателя преломления реакционной смеси в ходе полимеризации, различающегося для мономера и раствора полимера в мономере. Результат измерений вносят в таблицу (Таблица 8).

Таблица 8. Зависимость выхода полимера от условий реакции

<i>Загрузка, г</i>		<i>Концентрация инициатора, %</i>	<i>Продолжительность полимеризации X, %</i>	<i>n_D20</i>	<i>Выход полимера, X</i>	
<i>Мономер</i>	<i>Инициатор</i>					

e) Обработка результатов:

По результатам таблицы для каждой концентрации инициатора строят кинетические кривые зависимости выхода полимера от времени полимеризации. По тангенсу угла наклона касательной, проведенной к начальному участку кинетической кривой, находят изменение выхода полимера за единицу времени и определяют скорость полимеризации, (моль/(л·с)) по формуле

$$V = \frac{X * \rho * 1000}{M * \tau * 60 * 100}$$

где

- X — выход полимера за время τ , %;
- ρ — плотность мономера, г/см³;
- M — молекулярная масса мономера;
- τ — продолжительность полимеризации, мин;
- $X \cdot \rho \cdot 1000$ — выход полимера при полимеризации 1 л мономера.

Концентрацию инициатора (моль/л), рассчитывают по формуле

$$[I] = \frac{g * 1000}{V * M_i}$$

где

- g – навеска инициатора, г;
- M_i – молекулярная масса инициатора;

- V – объем стирола в реакционном сосуде, см^3 .

Затем находят логарифмы скоростей полимеризации и концентрации инициатора. Результаты расчетов вносят в таблицу (Таблица 9).

Таблица 9 Данные по изучению скорости полимеризации

<i>№</i>	<i>[I], моль/л</i>	<i>lg[I]</i>	<i>V, моль/л.с</i>	<i>lgV</i>

По полученным данным строят график в координатах $\lg[I]$ – $\lg V$. Вычисляют тангенс угла наклона $\text{tg}\alpha$ полученной прямой, который численно равен порядку реакции по инициатору.

f) Задание:

- Провести вискозиметрические измерения.
- Написать схемы реакций всех элементарных стадий (процесса полимеризации стирола, инициируемого азо-бис-изомасляной кислотой или пероксидом бензоила).

Лаб. работа 1.9. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

a) Цель работы:

Оценить влияние различных растворителей на молекулярную массу полиметилметакрилата, полученного методом радикальной полимеризации.

b) Реактивы:

- Метилметакрилат
- Пероксид бензоила
- Тетрахлорид углерода
- Тoluол
- Ацетон
- Петролейный эфир

c) Приборы и посуда:

- Круглодонные колбы емкостью 25 мл (3 шт.)
- Шариковые холодильники (3 шт.)
- Стаканы емкостью 100 мл (4 шт.)
- Чашки Петри (3 шт.)
- Вискозиметр ВПЖ-2 с $d = 0,56$ мм.

- Термостат
- Секундомер
- Стеклянные палочки

d) Методика работы:

В стакан помещают 9 г метилметакрилата и 0,2 г пероксида бензоила. Полученный раствор делят на 3 равные части и загружают в 3 круглодонные колбы. Затем в каждую колбу наливают по 12 г одного из растворителей (тетрахлорид углерода, толуол, ацетон), соединяют их с обратным холодильником и помещают в термостат (температура 70 °С). Реакцию ведут в течение 1,5 часов. По окончании реакции колбы охлаждают, и полимеры осаждают семикратным избытком петролейного эфира. Полученные полимеры сушат в чашках Петри до постоянной массы. Вискозиметрические измерения проводят в растворе толуола при 20 °С при различных концентрациях полимера (0,5; 0,25; 0,125 и 0,1 %). Характеристическую вязкость $[\eta]$ определяют из графика зависимости $\eta_{уд}/с$ от $с$ путем графического экстраполирования значений $\eta_{уд}/с$ к нулевой концентрации. Молекулярную массу полимера определяют по формуле Марка-Куна-Хаувинка (в толуоле при 20°С $K=0,71 \cdot 10^{-4}$, $\alpha=0,73$). Результат измерений вносят в таблицу (Таблица 10)

$$[\eta] = KM^{\alpha}$$

где

- $[\eta]$ - характеристическая вязкость
- K – константа, величина которой зависит от природы полимера, растворителя и температуры.
- M - молекулярная масса полимера
- α - константа, показывающая тепень скрученности макромолекулы

Таблица 10. Зависимость выхода полимера от условий реакции

<i>Растворитель</i>	<i>$[\eta]$, см³ /г</i>	<i>M</i>	<i>Выход полимера, %</i>

e) Задание:

- Построить график зависимости $\eta_{уд}/с$ от $с$
- Определить характеристическую вязкость полимера
- Определить молекулярную массу

Лаб. работа 1.10. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В МАССЕ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

а) Цель работы:

Определить влияние температуры на скорость полимеризации и оценить суммарную энергию активации процесса.

б) Реактивы:

- Метилметакрилат
- Пероксид бензоила
- Тoluол
- Эфир или гексан (гептан)
- Инертный газ

с) Методика работы:

Для приготовления 0,3 %-го раствора инициатора в мономере в стеклянный стакан помещают 22 г метилметакрилата и 0,07 г пероксида бензоила. Приготовленный раствор разливают в шесть пробирок с пришлифованными пробками (по 3 мл), добавляют в каждую по 1 мл толуола. Содержимое пробирок продувают инертным газом в течение 1 минуты. В три термостата с температурой 70, 75 и 80°C помещают по две пробирки с реакционной смесью. **Работу проводить в вытяжном шкафу и в защитной маске!**

Контроль за ходом процесса ведут визуально по изменению вязкости реакционной смеси. По достижению сиропообразного состояния (10 – 15 % конверсии) пробирки извлекают из термостата, регистрируют время окончания полимеризации и охлаждают проточной водой до комнатной температуры. Содержимое каждой пробирки выливают в стакан с осадителем при интенсивном перемешивании. Осажденный полимер сушат в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы. Результат измерений вносят в таблицу (Таблица 11)

Таблица 11. Зависимость выхода полимера от условий реакции

<i>Загрузка мономера, г</i>	<i>Температура полимеризации</i>	<i>Продолжительность полимеризации, мин</i>	<i>Выход полимера, X</i>	
			г	%

На основании полученных данных рассчитывают скорость полимеризации, (моль/(л·с)) при различных температурах и по значениям выхода полимера:

$$V = \frac{X \cdot \rho \cdot 1000}{M \cdot \tau \cdot 60 \cdot 100}, \text{ где}$$

- X — выход полимера за время τ ,

- ρ — плотность мономера, г/см³;
- M — молекулярная масса мономера;
- τ — продолжительность полимеризации, мин.

Для определения скорости по формуле:

$$K = \frac{V}{[I] \cdot 0,5 \cdot [M]} \text{ или } \lg k = \lg V - [0,5 \lg [I] + \lg [M]]$$

Значения $[I]$ и $[M]$, (моль/л) рассчитывают по формуле:

$$[I] = \frac{G_i \cdot 1000}{V \cdot M_i}, \text{ где}$$

- G_i – навеска инициатора, г;
- M_i – молекулярная масса инициатора;
- V – общий объем реакционной массы, см³.

$$[M] = \frac{G \cdot 1000}{V \cdot M}, \text{ где}$$

- G – навеска мономера, г;
- M – молекулярная масса мономера;
- V – общий объем реакционной массы, см³.

Затем определяют значения логарифмов констант скоростей $\ln k$ для трех температур и строят график в координатах $\ln k - 1/T \cdot 10^3 (K^{-1})$. Тангенс угла наклона полученной прямой численно равен E/R , т.е. $E = \text{tg} \alpha \cdot R$, где $R = 8,31$ Дж/(моль·К).

d) Задание:

- Написать схемы реакций всех элементарных стадий процесса полимеризации метилметакрилата, инициируемого пероксидом бензоила;
- Объяснить влияние температуры на скорость полимеризации.

Лаб. работа 1.11. КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА

a) Цель работы:

Провести и изучить процесс полимеризации стирола в присутствии четыреххлористого титана.

b) Реактивы:

- Стирол
- Четыреххлористый титан
- Дихлорэтан
- Тщательно осушенный метиловый спирт
- Охлаждающая смесь

с) Приборы и посуда:

- Трехгорлая колба
- Мешалка с затвором
- Капельная воронка
- Термометр
- Пипетка
- Баня для охлаждающей смеси

д) Методика работы:

Тщательно высушенную трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром и охлаждают до 0°C в бане с охлаждающей смесью. Сухую пипетку и капельную воронку продувают инертным газом в течение 3—5 мин. **Все реакции проводить в условиях, исключающих попадание воды!** Затем в колбу наливают 140 мл дихлорэтана вводят 2 мл четыреххлористого титана и из капельной воронки по каплям добавляют стирол (7мл). Мономер вводят в течение 30–40 мин, при этом следят за тем, чтобы температура не превышала 0°C. После введения мономера смесь перемешивают еще 30 мин, а затем наливают 150–180 мл метилового спирта (для разложения реакционной смеси). Выделившийся полимер отделяют, промывают метиловым спиртом и высушивают.

е) Задание:

- Написать схему реакции катионной полимеризация стирола
- Рассчитать выход полимера и степень конверсии.

II. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Сополимеризация – это цепной процесс совместной полимеризации двух и более различных мономеров, который приводит к образованию высокомолекулярных соединений (сополимеров), содержащих в цепных макромолекулах звенья исходных мономеров.

Полимеризация одного мономера (гомополимеризация) отражается в общем виде схемой:

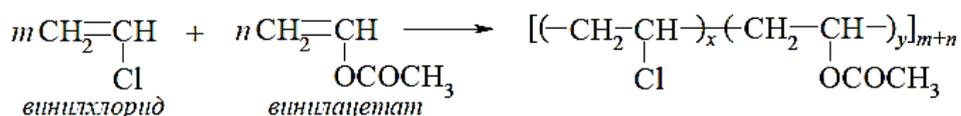


где n – степень полимеризации или число мономерных звеньев A в макромолекуле полимера. В случае сополимеризации двух мономеров (A и B) общую схему процесса можно представить следующим образом:



$$1 \leq x \ll m \quad 1 \leq y \ll n$$

Например:



Сополимеры винилхлорида с винилацетатом (3-25% по массе последнего) применяются в производстве строительных материалов (линолеум, плиты для полов, оконные рамы, облицовочные плиты), изоляции для электропроводов и кабелей, искусственной кожи, связующих дисперсий для получения нетканых материалов и др.

Значения x и y характеризуют внутримолекулярное распределение мономерных звеньев в макромолекулах, которое существенно влияет на свойства сополимеров. По этому признаку различают сополимеры:

- чередующиеся ($x = y = 1$) $\sim \text{ABABABABAB} \sim$,
- статистические (x и y – случайные числа) $\sim \text{AABABBBVAABA} \sim$,
- блоксополимеры ($x \gg 1, y \gg 1$) $\sim \text{AAAAA} \dots \sim \text{BBB} \dots \sim \text{AAAAA} \dots \sim$.

В зависимости от числа сомономеров, вступающих в реакцию, сополимеризацию подразделяют на двухкомпонентную (бинарную) и многокомпонентную. Наиболее распространены бинарные сополимеры (примерно 90%). Широко используются также терполимеры – продукты трёхкомпонентной сополимеризации (терполимеризации). Практическое применение находят терполимеры этилена, пропилена и несопряженного диена (этиленпропиленовые каучуки), терполимеры винилхлорида и винилацетата с третьим сомономером (акриловой или малеиновой кислотой, монобутилмалеинатом, 2-гидроксипропилакрилатом), терполимер

метилметакрилата, стирола с акрилонитрилом, а также некоторые другие трёх- и четырёхкомпонентные сополимеры, выгодно отличающиеся по эксплуатационным характеристикам от гомополимеров. Многокомпонентные сополимеры занимают особое место, поскольку они обладают уникальными потенциальными возможностями придания материалу широкого спектра различных свойств, присущих отдельным компонентам.

По механизму реакции различают радикальную, катионную и анионную (включая анионно-координационную) сополимеризацию. Механизм реакции определяется типом используемых инициаторов (катализаторов) полимеризации.

Сополимеризация имеет исключительно важное практическое значение благодаря широким возможностям для целенаправленного синтеза полимеров с заданными свойствами и расширения ассортимента полимерных материалов на базе ограниченного числа основных промышленных (крупнотоннажных) мономеров. Изменяя сочетание мономеров различной природы, варьируя соотношение и распределение мономерных звеньев в макромолекулах сополимеров, можно регулировать такие характеристики полимерных материалов, как тепло- и термостойкость, эластичность, прочность, адгезия, прозрачность, способность к вулканизации, стойкость к действию растворителей, ионообменные свойства и т. п.

Сополимеризация представляет также научный интерес как надежный метод количественной оценки реакционной способности мономеров.

Приобретение знаний о сущности процесса сополимеризации необходимо для работы в области химии полимеров. Понимание особенностей и возможностей этого процесса требует четких представлений о его химических закономерностях и математическом аппарате теории сополимеризации, умения выполнять расчеты различных параметров и прогнозировать конечный результат.

Лаб. работа 2.1. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

а) Цель работы:

Определение констант радикальной сополимеризации стирола с метакриловой кислотой по методу Майо-Льюиса.

б) Реактивы:

- Стирол
- Метакриловая кислота
- Динитрил азо-бис-изомасляной кислоты
- Соляная кислота (5 %-й раствор)

- Петролейный эфир
- Диметилформамид
- Инертный газ

с) Приборы и посуда:

- Ампулы или пробирки с шлифованными пробками
- Пипетки
- Стаканы
- Колбы конические
- Стеклянные палочки
- Часовое стекло или чашки Петри
- Термостат
- Вакуум-сушильный шкаф

д) Методика работы:

В три тщательно вымытые и высушенные пробирки помещают по 0,015 г (0,3 % (масс.)) инициатора и наливают по 5 мл смеси стирола и метакриловой кислоты (МАК) следующих мольных составов: 4/1, 1/1, 1/4. Смеси перемешивают до растворения инициатора, затем пробирки продувают инертным газом и тщательно закрывают стеклянными пробками и помещают в термостат с температурой $75 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Сополимеризацию проводят до конверсии 5–10%, которую определяют визуально по вязкости системы (реакцию проводят до сиропообразного состояния или появления белого осадка в третьей пробирке). Затем пробирки быстро охлаждают до комнатной температуры и содержимое медленно выливают при перемешивании в стакан с осадителем (5%-й раствор HCl). Пустую пробирку споласкивают небольшим количеством осадителя и 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 (в качестве растворителя можно использовать также метанол или этанол для сополимеров с большим содержанием кислоты и бензол для сополимеров с большим содержанием стирола) 0,1 н спиртовым раствором КОН.

Содержание мономера в сополимере X 1 % (по массе), рассчитывают, исходя из эфирного или кислотного числа:

$$x = \frac{\text{К. Ч. найд.}}{\text{К. Ч. теор.}} * 100\%$$

Содержание мономера M_2 будет равно $100 - X_1 = X_2$. Состав сополимера, % (мол.), находят по формулам:

$$m_1 = \frac{X_1/A_1}{\frac{X_1}{A_1} + \frac{X_2}{A_2}} 100\% \quad m_2 = \frac{X_2/A_2}{\frac{X_1}{A_1} + \frac{X_2}{A_2}} 100\%$$

где

- X_1 и X_2 – содержание мономеров M_1 и M_2 , % (по массе);
- 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 .

Результат измерений вносят в таблицу (Таблица 12).

Таблица 12 Зависимость состава сополимера от исходного соотношения мономеров

№ опыта	Состав исходной смеси		Выход сополимера		Состав сополимера, % (мол)		
	M ₁ /M ₂ моль	% (мол)		г	%	[m ₁]	[m ₂]
		[M ₁]	[M ₂]				

е) Задание:

- По доле каждого мономера в исходной смеси и составу сополимера для трех соотношений компонентов рассчитать константы сополимеризации по методу Майо-Льюиса. По полученным значениям констант сополимеризации сделать вывод об активности сополимеров при сополимеризации.
- Вычислить произведение r_1 и r_2 и оценить эффект чередования звеньев мономеров в сополимере.

Лаб. работа 2.2. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

а) Цель работы:

Оценить влияние степени конверсии из состав сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой.

б) Реактивы:

- Метилметакрилат
- Метакриловая кислота
- ДАК
- Диметилформамид
- Петролейный эфир или гексан
- Аргон или азот
- 0,1 н. спиртовой раствор КОН.

с) Приборы и посуда:

- Ампулы на 5 см³ или пробирки с пришлифованными пробками (6 шт.),
- Пипетки на 10 см³ (2 шт.),
- стакан с пришлифованной крышкой емкостью 100 см³,
- Воронки чисты (6 шт.),
- Стаканы химические емкостью 100 см³ (6 шт.),
- Стеклянные палочки (6 шт.),
- Часовые стекла (6 шт.),
- Термостат типа Т-16,
- Вакуум-сушильный шкаф,
- Часовое стекло (3 шт.),
- Колбы и состава сополимера от продолжительности реакции

д) Методика работы:

В стакане с пришлифованной крышкой емкостью 100 см³ приготавливают смесь 0,1 моль метилметакрилата (ММА) с метакриловой кислотой (МАК) в мольном соотношении 1:1 и растворяют в этой смеси 0,2% (масс) инициатора (от суммы мономеров). Полученную смесь через капиллярную воронку наливают по 3 см³ в шесть ампул. Содержимое ампул или пробирок с пришлифованными пробками продувают азотом или аргоном, запаивают и помещают в термостат, нагретый до 60°C. Через каждые 30 мин из термостата вынимают по одной ампуле, быстро охлаждают водой до комнатной температуры и осторожно вскрывают. Содержимое растворяют в небольшом количестве диметилформаида и осаждают при перемешивании в петролейный эфир или гексан. В качестве осадителя можно использовать также 5%-й раствор HCl. В этом случае сополимер подвергают повторному переосаждению петролейный эфиром и тщательной промывке до нейтральной реакции. Осадок полимера отделяют от раствора декантацией, тщательно промывают чистым осадителем, помещают на предварительно взвешенное часовое стекло и сушат до постоянной массы в вакуум-сушильном шкафу при 30—40°C.

Таблица 13. Параметры процесса сополимеризации

Состав исходной смеси, % (моль)		Продолжительность сополимеризации, мин	Выход сополимера		Содержание кислоты в сополимере	
(M ₁)	(M ₂)		r	%	%(масс)	%(мол.)

Состав сополимера определяют по содержанию карбоксильных групп путем титрования раствора сополимера 0,1 н. спиртовым раствором КОН в диметилформаиде, полученные данные вносят в таблицу.

По данным таблицы строят графики зависимости выхода и состава сополимера от продолжительности реакции.

е) Задания:

- Объяснить влияние степени конверсии на состав сополимера
- Сделать вывод о сравнительной активности исследованных мономеров при сополимеризации.

Лаб. работа 2.3. СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА И Н-БУТИЛАКРИЛАТА**а) Цель работы:**

Получение однородных по составу сополимеров.

б) Реактивы:

- ДАК (динитрил азоизомасляной кислоты)
- Стирол
- Бутилакрилат

с) Посуда и приборы:

- Ампулы
- Вакуумная установка
- Термостат

д) Методика работы:

Для получения композиционно-неоднородных статистических сополимеров готовили реакционные смеси: растворяли ДАК (10^{-2} моль/л) в 50%-м бензольном растворе мономерной смеси Ст и БА с содержанием стирола 10, 20, 30, 40, 50 и 60 мол.%.

Полученные растворы по 5 мл заливали в ампулы, присоединяли к вакуумной установке, смесь дегазировали и ампулы отпаивали. Полимеризацию проводили при 80°C в течение 24 ч. Полимеры выделяли лиофильным высушиванием из бензола. При проведении сополимеризации в массе в аналогичных условиях образовывался нерастворимый в органических растворителях сшитый полимер.

Растворяют рассчитанные количества БК (10^{-3} моль/л) и инициатора ДАК (10^{-3} моль/л) в мономерной смеси Ст и БА с содержанием стирола 3, 7 и 13 мол.%. Растворы заливают в ампулы, которые отпаивают после дегазации. Полимеризацию проводят при 80°C в течение 15–75 мин для того, чтобы остановить процесс на 7 – 10 %-ной конверсии, когда теоретически рассчитанное по известным значениям констант сополимеризации мономеров содержание стирола в сополимере будет составлять 10, 20 и 30 мол.% соответственно. Полимеры выделяют лиофильным высушиванием из бензола; выход полимеров определяют гравиметрически.

е)Задание:

- Определить выход однородного сополимера.

Лаб. работа 2.4. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ**а)Цель работы:**

Оценить влияние природы растворителей на состав сополимера стирола с метакриловой кислотой.

б)Реактивы:

- Стирол
- Метакриловая кислота
- Диоксан
- Диметилформамид
- Пиридин
- Тoluол
- 2,2'-азобисизобутиронитрил
- 0,1 н спиртовой раствор гидроксида калия, азот или аргон

с)Приборы и посуда:

- Термостат типа Т-16
- Ампулы или пробирки с пришлифованными пробками на 15 см³ (5 шт.)
- Стакан с пришлифованной крышкой вместимостью 100 см³
- Стаканы химические вместимостью 100 см³ (5 шт.)
- Чашки Петри (5 шт.)
- Стеклянные палочки (5 шт.)
- Воронка стеклянная капиллярная (5 шт.)
- Шпатель
- Часовое стекло
- Колбы конические вместимостью 250 см³ (3 шт.)

д)Порядок работы:

- Проведение сополимеризации стирола с метакриловой кислотой в различных растворителях.
- Определение состава сополимеров по содержанию карбоксильных групп.

е) Методика работы

Работу следует проводить в защитных очках, резиновых перчатках, в вытяжном шкафу!¹ В стакане емкостью 100 см³ приготавливают 30 см³ смеси стирола и метакриловой кислоты в мольном соотношении 2 : 1, добавляют 0,5 масс.% (от суммы мономеров) инициатора ДАК. После растворения инициатора в пять ампул или пробирок с пробками разливают по 5 см³ смеси. В первой ампуле сополимеризацию проводят без растворителей, а в остальные добавляют по 5 см³ толуола, диоксана, диметилформамида или пиридина соответственно. Ампулы продувают азотом или аргоном, запаивают, тщательно перемешивают содержимое и помещают в термостат, нагретый до 60 °С.

Сополимеризацию проводят до сиропообразного состояния реакционной смеси, после чего ампулы извлекают из термостата, охлаждают водой до комнатной температуры, вскрывают и содержимое медленно, при перемешивании, выливают в стакан с осадителем (100 см³). В качестве осадителя используют горячую воду (при осаждении из диоксана и диметилформамида) или петролейный эфир (при осаждении из толуола, пиридина и при сополимеризации в отсутствие растворителя). Осадок полимера отделяют от раствора декантацией, тщательно промывают чистым осадителем и сушат в предварительно взвешенных чашках Петри в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы при 30–40 °С.

Состав сополимеров определяют по содержанию карбоксильных групп. Полученные результаты вносят в таблицу (Таблица 14).

Таблица 14. Данные по изучению кинетики сополимеризации

№ опыта	Состав исходной смеси, моль		Продолжительность полимеризации, мин	Выход полимера		Растворитель	Содержание кислоты в сополимере		Скорость сополимеризации, %/мин
	Стирол	МАК		г	%		масс.%	мол.%	

г) Определение содержания карбоксильных групп и кислотного числа:

Определение основано на взаимодействии карбоксильных групп со щелочью:



¹ Стирол, толуол и пиридин токсичны. Пиридин образует с воздухом взрывоопасные смеси. Концентрированные кислоты ядовиты и вызывают сильные ожоги.

В зависимости от растворимости полимера и применяемого растворителя используют спиртовой или водный раствор щелочи. В качестве растворителя можно применять спирт, ацетон, диоксан, воду, смеси органических растворителей и т. д.

Две навески исследуемого полимера (0,3–1,0 г), взвешенного с точностью до 0,0002 г, помещают в колбы, приливают 20–30 см³ растворителя и после растворения оттитровывают 0,1 н раствором КОН в присутствии фенолфталеина до появления розовой окраски. Параллельно ставят контрольный опыт и рассчитывают содержание карбоксильных групп (X) или кислотное число (К. Ч.).

Из результатов анализа двух проб принимают среднее значение.

Содержание карбоксильных групп (в %) определяют по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2) * f * 0.0045 * 100}{g}$$

где

- V_1 и V_2 — объем 0,1н раствора КОН, израсходованного на титрование пробы с навеской полимера и контрольной пробы, см³;
- f — поправочный коэффициент 0,1н раствора КОН;
- 0,0045 — количество COOH-групп, соответствующее 1 см³ точно 0,1н раствора КОН, г;
- g — навеска вещества, г.

Кислотное число характеризуется количеством мг КОН, необходимым для нейтрализации карбоксильных групп, содержащихся в 1 г анализируемого вещества:

$$\text{К. Ч.} = \frac{(V_1 - V_2) * f * 0,00561 * 100}{g} = \frac{(V_1 - V_2) * f * 5,61}{g}$$

где

- 0,00561 — титр 0,1н раствора КОН, г/см³.

г)Обработка результатов:

Состав сополимера по содержанию функциональных групп рассчитывают по формуле

$$x_i = \frac{XA_1}{XA_{\text{ф.г.}}}$$

где

- x_i — содержание мономера M_i в сополимере, масс.%;
- A_1 — молекулярная масса мономера M_1 ;
- $A_{\text{ф.г.}}$ — молекулярная масса функциональной группы;
- X — содержание функциональных групп, масс.%.

Например, состав сополимера, содержащего карбоксильные группы, рассчитывают по формулам:

<i>Для метакриловой кислоты</i>	<i>Для акриловой кислоты</i>
$x_{\text{МАК}} = \frac{X * 86,09}{45}$	$x_{\text{АК}} = \frac{X * 72,06}{45}$

Состав сополимера, исходя из кислотного или эфирного числа, определяют следующим образом. Если один из мономеров в сополимере омыляется или нейтрализуется, а другой нет, то состав сополимера в зависимости от этого рассчитывают по кислотному (К. Ч.) или эфирному (Э. Ч.) числу:

$$x_i = \frac{\text{К. Ч.}_{\text{найд.}}}{\text{К. Ч.}_{\text{теор.}}} * 100 \quad x_i = \frac{\text{Э. Ч.}_{\text{найд.}}}{\text{Э. Ч.}_{\text{теор.}}} * 100$$

Содержание мономера M_2 в сополимере равно:

$$100 - x_1 = x_2$$

Пересчет состава сополимера из масс.% в мол.% проводят по формулам:

$$m_1 = \frac{\frac{x_1}{A_1}}{\frac{x_1}{A_1} + \frac{x_2}{A_2}} * 100 \quad m_2 = \frac{\frac{x_2}{A_2}}{\frac{x_1}{A_1} + \frac{x_2}{A_2}} * 100$$

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 .

h)Задание:

- Проанализировать зависимость состава сополимера от природы используемых растворителей.
- Объяснить влияние растворителей на активность метакриловой кислоты при сополимеризации.

Лаб. работа 2.5. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ СТЕПЕНЯХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

а)Цель работы:

Оценить влияние степени конверсии на состав сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой.

б) Реактивы:

- Метилметакрилат
- Метакриловая кислота
- 2,2'-азо-бисизобутиронитрил
- Диметилформаид
- Петролейный эфир или гексан
- Аргон или азот
- 0,1 н спиртовой раствор КОН

с) Приборы и посуда:

- Термостат типа Т-16
- Вакуум-сушильный шкаф
- Ампулы на 5 см³ или пробирки с пришлифованными пробками (6 шт.)
- Пипетки на 10 см³ (2 шт.)
- Стакан с пришлифованной крышкой вместимостью 100 см³
- Воронки капиллярные (6 шт.)
- Стаканы химические вместимостью 100 см³ (6 шт.)
- Стеклянные палочки (6 шт.)
- Часовые стекла (6 шт.)
- Шпатель
- Колбы конические вместимостью 250 см³ (3 шт.)

д) Порядок работы:

- Проведение сополимеризации метилметакрилата с метакриловой кислотой в массе до различных степеней конверсии.
- Определение состава сополимеров по содержанию карбоксильных групп.
- Построение графиков зависимости выхода и состава сополимера от продолжительности реакции.

е) Методика работы:

Работу следует проводить в защитных очках, резиновых перчатках, в вытяжном шкафу в отсутствие огня¹!

В стакане с пришлифованной крышкой вместимостью 100 см³ приготавливают смесь из 0,1 моль метилметакрилата (ММА) с метакриловой кислотой (МАК) в мольном соотношении 1 : 1 и растворяют в этой смеси 0,2 масс.% (от суммы мономеров) инициатора.

Полученную смесь через капиллярную воронку наливают по 3 см³ в шесть ампул. Содержимое ампул или пробирок с пришлифованными пробками продувают азотом или аргоном, запаивают и помещают в термостат, нагретый до 60°C. Через каждые 30 мин из термостата

¹ Эфиры — сильные наркотики, горючи и образуют с воздухом взрывоопасные смеси. Стирол и этилбензол токсичны. Концентрированные кислоты ядовиты и вызывают сильные ожоги.

вынимают по одной ампуле, быстро охлаждают водой до комнатной температуры и осторожно вскрывают. Содержимое растворяют в небольшом количестве диметилформаида и осаждают при перемешивании в петролейный эфир или гексан. В качестве осадителя можно использовать также 5%-ный раствор HCl. В этом случае сополимеры подвергают повторному переосаждению петролейным эфиром и тщательной промывке до нейтральной реакции. Осадок полимера отделяют от раствора декантацией, тщательно промывают чистым осадителем, помещают на предварительно взвешенное часовое стекло и сушат до постоянной массы в вакуум-сушильном шкафу при 30–40°C.

Состав сополимеров определяют по содержанию карбоксильных групп путем титрования растворов сополимеров в диметилформаиде 0,1 н спиртовым раствором КОН. Полученные данные вносят в таблицу (Таблица 15).

Таблица 15. Содержание кислоты в сополимере

<i>Состав исходной смеси, мол. %</i>		<i>Продолжительность полимеризации, мин</i>	<i>Выход сополимера</i>		<i>Содержание кислоты в сополимере</i>	
[M1]	[M2]		г	%	масс. %	мол. %

По данным таблицы строят графики зависимости выхода и состава сополимера от продолжительности реакции.

f) Задание:

- Объяснить влияние степени конверсии на состав сополимера.
- Сделать вывод о сравнительной активности исследованных мономеров при сополимеризации.

Лаб. работа 2.6. СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА С АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ СООТНОШЕНИЯХ МОНОМЕРОВ

a) Цель работы:

Определение сополимеризации стирола с акриловой кислотой различными методами.

b) Реактивы:

- Стирол свежеперегнанный
- Акриловая кислота свежеперегнанная
- Пероксид бензоила
- Соляная кислота (5 % раствор)
- Петролейный эфир
- Изопропанол

- Тoluол
- 0,1 н. Раствор кон в этаноле
- 1 % раствор фенолфталеина в этаноле

с) Приборы и посуда:

- Термостат
- Пробирки с пришлифованными пробками (3 шт.)
- Пипетки на 10 мл (2 шт.)
- Стаканы химические емкостью 100 мл (3 шт.)
- Стеклянные палочки (3 шт.)
- Чашки Петри (3 шт.)
- Колбы конические емкостью 100 мл (7 шт.)

д) Методика работы:

В три пробирки с пришлифованными пробками помещают по 0,05 г (1%) инициатора – перекиси бензоила и наливают по 5 мл смеси стирола и акриловой кислоты следующих мольных составов: 4/1, 1/1, 1/4. Работу можно выполнить и с другим соотношением мономеров, например, 1:3, 1:1, 3:1 или 1:2, 1:1, 2:1. Смеси перемешивают до растворения инициатора, закрывают стеклянными пробками и помещают в термостат с температурой 100 °С. Сополимеризацию в каждой пробирке проводят до конверсии 5–10 %, которую определяют визуально по вязкости системы (реакцию проводят до сиропобразного состояния или появления белого осадка в третьей пробирке). Затем содержимое пробирок выливают при перемешивании в стакан с осадителем (5%-ный раствор соляной кислоты). Осадок полимера декантируют, тщательно промывают водой, затем петролейным эфиром и сушат на предварительно взвешенной чашке Петри.

Содержание кислоты в полученных сополимерах определяют по содержанию карбоксильных групп.

е) Определение содержания карбоксильных групп:

Содержание карбоксильных групп определяют титрованием растворенной навески исследуемого полимера щелочью. К двум навескам исследуемого полимера (0,3–0,4 г), взвешенным с точностью до 0,0002 г, добавляют по 20 мл смеси толуола и изопропилового спирта (1 : 1 по объему) и после полного растворения титруют 0.1 н. раствором щелочи в присутствии фенолфталеина до появления устойчивой розовой окраски. Параллельно проводят контрольный опыт с тем же количеством смеси растворителей.

Содержание карбоксильных групп α (в %) рассчитывают по формуле:

$$\alpha = \frac{(V_1 - V_2) \cdot f \cdot 0.0045 \cdot 100}{g}, \text{ где}$$

- 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 COOH-групп, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора щелочи, г.
- g – навеска вещества, г.

Из анализа результатов двух проб принимают среднее значение.

f) Обработка результатов:

По содержанию функциональных групп в сополимерах можно рассчитать состав сополимеров по формуле:

$$x_1 = \frac{a \cdot A_1}{A_{ф.г.}}, \text{ где}$$

- x_1 – содержание мономера M_1 в сополимере, % (мас.)
- A_1 – молекулярная масса мономера M_1
- $A_{ф.г.}$ – молекулярная масса функциональной группы
- a – содержание функциональных групп, % (мас.).

Содержание акриловой кислоты в сополимере определяется по формуле:

$$x_{AK} = \frac{a \cdot 72,06}{45}$$

Содержание мономера M_2 будет равно: $100 - x_1 = x_2$. Пересчет состава сополимера из % (масс.) в % (мол.) проводят по формулам:

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

- x_1 и x_2 – содержание мономеров M_1 и M_2 , % (мас.);
- 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 данные вносят в таблицу (Таблица 16):

Таблица 16. Зависимость состава сополимера от исходного соотношения мономеров

№ Опыта	Состав исходной смеси		Выход сополимера		Состав сополимера, % (мол.)	
	M ₁ /M ₂ , моли	% (мол.)	г	%	[m ₁]	[m ₂]
		[M ₁]				

g) Задание:

- Определить содержание мономеров в сополимере

- Содержание акриловой кислоты в сополимере.

III. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Поликонденсация – ступенчатый процесс взаимодействия би- и(или) полифункциональных молекул мономеров с образованием полимера за счет реакций функциональных групп мономеров (-ОН, -СООН, -NH₂ и других), сопровождающийся обычно выделением низкомолекулярных соединений - воды, спиртов, кислот и т.д. Состав полимера, таким образом, не совпадает с составом мономера, а поликонденсационные полимеры по своему строению являются гетероцепными .

Для осуществления поликонденсации используется большое число реакций замещения и обмена между функциональными группами различных веществ. В общем виде процесс поликонденсации может быть изображен реакциями:



где «а» и «в» - функциональные группы в молекулах мономеров.

Поликонденсация называется линейной, если в реакции участвуют только бифункциональные момеры, и трехмерной, или разветвленной, если хотя бы один мономер имеет функциональность больше двух. Реакция поликонденсации с участием одного мономера с двумя и более разными функциональными группами называется гомополиконденсацией. Реакции с участием двух разных мономеров называют гетерополиконденсацией, а с участием трех и более мономеров – совместной или сополиконденсацией.

В результате каждой элементарной реакции конденсации образуется вполне устойчивое соединение с функциональностью исходного мономера. Постепенное наращивание цепи можно наблюдать по возрастанию молекулярной массы полимера во времени. Наращивание цепи может идти как путем взаимодействия молекул мономеров с растущими молекулами полимера, так и в результате взаимодействия молекул полимера между собой, друг с другом. Практически полимер состоит из большого числа различающихся по величине молекул, т.е. имеет достаточно широкое молекулярно-массовое распределение. Это объясняется течением различных побочных реакций: **1)** реакций циклизации растущих молекул за счет взаимодействия концевых функциональных групп; **2)** реакций молекул мономера с молекулами полимера – гидролиз, алкоголиз, ацидолиз, аминализ и т.д.; **3)** реакций молекул полимера между собой – переэтерификации, переаминирования и др. Немаловажное значение для ограничения роста цепей при поликонденсации имеет обратимость некоторых реакций поликонденсации, пространственные затруднения для реакции и другие факторы.

Поликонденсацию принято делить на равновесную, неравновесную и специфическую. Разновидностью специфической поликонденсации можно считать ступенчатую полимеризацию, протекающую без выделения побочных продуктов, а также полимеризацию циклических мономеров.

В равновесной поликонденсации выделяющееся низкомолекулярное вещество способно реагировать с образующимися молекулами полимера и разлагать их вплоть до молекул мономеров, т.е. реакция оказывается обратимой. Молекулярная масса полимера (степень полимеризации P) связана с константой поликонденсационного равновесия K_p и концентрацией образующегося при конденсации и остающегося в зоне реакции низкомолекулярного соединения n_a уравнением поликонденсационного равновесия

$$P = \sqrt{K_p/n_a}.$$

Следовательно, для получения высокомолекулярного полимера необходимо очень тщательно удалять из зоны реакции образующееся низкомолекулярное вещество, используя для этого продувку реакционной смеси инертными газами, применяя вакуумирование и другие технологические приемы.

При неравновесной поликонденсации образующееся низкомолекулярное вещество не способно разрушить молекулу полимера до мономеров, а потому обратная реакция не идет. И тем не менее это вещество частично разрушает полимерную цепь, деструктурирует макромолекулы, давая различные побочные продукты. Так что и в этом случае низкомолекулярное вещество необходимо быстро и тщательно удалять из зоны реакции. Молекулярная масса полимера (степень полимеризации P) зависит от глубины реакции γ , степени завершенности ее. Особенно сильно снижает молекулярную массу полимера присутствие монофункциональных соединений. Связь этих параметров процесса дается уравнением Карозерса

$$P = \frac{2}{[2 - \gamma f]}; \gamma = \frac{1}{f} + \frac{1}{fP},$$

- где f - усредненная функциональность одной молекулы мономера в реакции.

К специфической поликонденсации относят все необычные реакции между молекулами мономеров, сопровождающиеся образованием полимера, но не подходящие под определение классической полимеризации и классической поликонденсации.

Реакции поликонденсации проводят в расплаве мономеров, в растворах, на границе раздела фаз, в эмульсии, в газовой фазе, в твердой фазе.

Поликонденсация используется для получения различных классов гетероцепных полимеров. Это прежде всего феноло-формальдегидные, мочевиноформальдегидные и меламиноформальдегидные смолы и аналогичные смолы на других альдегидах. Поликонденсационными являются различные полиамиды, всевозможные сложные полиэфиры, типичным представителем которых является лавсан. Поликонденсацией получают эпоксидные смолы и полиуретаны самого разнообразного назначения от клеев и лаков до поролонов, искусственной кожи и подошв обуви и многие другие редкие и экзотические полимеры, без которых просто невозможно было бы освоение космоса и морских глубин, развитие ракетостроения и атомной энергетики, многих других отраслей промышленности.

Лаб. работа 3.1. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ФТАЛЕВОГО АНГИДРИДА С ГЛИЦЕРИНОМ

а) Цель работы:

Исследование кинетики трехмерной поликонденсации фталевого ангидрида с глицерином.

б) Реактивы:

- Фталевый ангидрид
- Глицерин (безводный) ацетон
- 0,1 н раствор КОН

с) Оборудование:

- Фарфоровый стакан
- Стеклянная воронка
- Баня со сплавом Вуда
- Тигли (6 шт.)
- Контактный термометр
- Колбы Эрленмейера (3 шт.)
- Шпатель
- Часовое стекло

д) Методика работы:

В фарфоровый стакан помещают 22,0 г. фталевого ангидрида и 13,3 г. глицерина и прикрывают его опрокинутой стеклянной воронкой. Смесь быстро нагревают на воздушной бане или бане со сплавом Вуда до 180°C и поддерживают эту температуру в течение 2 ч. Затем реакционную смесь нагревают до 200 – 220°C и выдерживают при этой температуре до образования полимера, труднорастворимого в ацетона. В процессе синтеза

полиэфира отбирают пробы реакционной смеси для определения кислотного числа. Первую пробу отбирают сразу после плавления фталевого ангидрида, следующие через 15, 30, 45 мин. и через 1, 2, 3 ч. Фталевый ангидрид при нагревании возгоняется и кристаллизуется на холодных стенках воронки. Перед отбором пробы его счищают в реакционный сосуд и тщательно перемешивают реакционную смесь.

Количество непрореагировавшего ангидрида определяют из кислотного числа исходной смеси и кислотного числа проб.

е) Методика определения кислотного числа:

Навеску 0,3 – 1,0 г. исследуемого полимера растворяют в 10 мл ацетоне при нагревании и титруют 0,1 н раствором КОН в присутствии фенолфталеина до появления розовой окраски. Проводят контрольный опыт, титруя то же количество чистого ацетона в присутствии фенолфталеина. Кислотное число рассчитывается по формуле:

$$\text{К. Ч.} = \frac{5,61 * f * (A - B)}{g}$$

где

- А – количество раствора КОН, пошедшего на титрование пробы, мл.
- В – количество раствора КОН в контрольном опыте, мл.
- g – навеска образца, г.
- f – поправочный коэффициент для 0,1 н раствора КОН
- 5,61 – количество КОН, содержащегося в 1 мл 0,1 н. раствора.

ф) Задание:

- Написать уравнение реакции поликонденсации.
- Определить кислотное число пробы и построить кривую.
- Изменения кислотного числа во времени.
- Определить растворимость полученного полимера.

Лаб. работа 3.2. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ С ФТАЛЕВЫМ АНГИДРИДОМ

а) Цель работы:

Синтезировать полиэфир на основе фталевого ангидрида и глицерина, определить его растворимость в различных растворителях и молекулярную массу.

б) Реактивы:

- Фталевый ангидрид, возгонанный или сплавленный – 0,5 моль
- Этиленгликоль - 0,55 моль

- Смесь этанол:бензол (1:1) - 100 мл
- Гидроксид калия, КОН, 0,1 М спиртовой раствор- 100 мл
- Фенолфталеин, 1%-ный спиртовой раствор
- Бутилацетат
- Бензол
- Тoluол
- Ацетон
- Тетрахлорид метана

с) Приборы:

- Круглодонная трехгорлая колба вместимостью 100 мл – 1 шт
- Насадка Дина-Старка, 10 мл – 1 шт
- Термометр (со шлифом) – 1 шт
- Обратный холодильник шариковый- 1 шт
- Колбонагреватель – 1шт
- Колбы конические вместимостью 100 мл для титрования – 5 шт
- Стеклянная трубочка для отбора проб – 5 шт
- Цилиндр мерный, 20 (25) мл – 1 шт
- Бюретка для титрования, 10 (25) мл – 1 шт
- Стакан стеклянный, 100 мл – 2 шт
- Механическая мешалка с мотором – 1 шт
- Пробирки химические – 5 шт
- Фарфоровая чашка
- Штатив лабораторный – 2 шт
- Стеклянная палочка

д) Проведение эксперимента:

В реакционную колбу прибора загружают фталевый ангидрид и этиленгликоль. Содержимое колбы постепенно, в течение 30-40 минут, при перемешивании нагревают на колбонагревателе до 185-195°C и проводят поликонденсацию при этой температуре.

Для определения кинетики процесса поликонденсации через 30 мин, 1, 2, 3, 4 часа после получения однородной смеси в предварительно взвешенные конические колбы для титрования отбирают пробы 0,3-0,4 г с точностью до 0,00002 г, в которых определяют кислотное число. Одновременно с отбором проб отмечают количество воды, выделившейся в насадке Дина-Старка. По полученным значениям кислотного числа рассчитывают молекулярную массу полиэфира и количество (массу) выделившейся воды.

Разогретую смолу выливают из колбы в фарфоровую чашку и после охлаждения анализируют.

Для определения растворимости кусочки смолы помещают в отдельные пробирки с бутилацетатом, толуолом, бензолом, ацетоном, тетрахлоридом метана. Отмечают её растворимость. Результаты занести в таблицы (Таблица 17, Таблица 18).

Таблица 17. Выход смолы

<i>Загрузка</i>						<i>Выход смолы</i>	
<i>Этиленгликоль</i>			<i>Фталевый ангидрид</i>		<i>Общая масса</i>		
моль	г	мл	моль	г	г	г	мас.% от теор.

Таблица 18. Кинетика процесса

<i>Кинетика процесса</i>			<i>Характеристика смолы</i>		
<i>Время от начала опыта, мин</i>	<i>Навеска смолы, г</i>	<i>Кол-во 0,1М КОН, мл</i>	<i>КЧ, мг КОН/г</i>	<i>Молекулярная масса</i>	<i>Кол-во воды, мл</i>
0					
30					
60					
120					
180					
240					

е) Определение кинетики и глубины протекания процесса поликонденсации:

В ходе процесса поликонденсации дикарбоновых кислот и двух (трех)атомных спиртов кислотное число реакционной смеси падает, а количество выделяющейся при поликонденсации воды увеличивается. Определение кислотного числа на различных стадиях поликонденсации и измерение объёма выделившейся воды дает возможность проследить за кинетикой процесса.

Кислотное число определяют по стандартной методике титрованием навески реакционной смеси 0,3-0,4 г, взвешенной с точностью до 0,0002 г, растворенной в 15 мл спирто-бензольной смеси (1:1), 0,1М спиртовым раствором КОН.

Теоретическое кислотное число (или начальное кислотное число исходной реакционной смеси) рассчитывают из соотношения компонентов и их молекулярной массы:

$$KЧ_{\text{теор.}} = \frac{2 * 56,11 * 1000}{M_{\Sigma}}$$

- где M_{Σ} – суммарная молекулярная масса исходной смеси.

Количество выделяющейся в процессе поликонденсации воды можно замерить, пользуясь насадкой Дина-Старка. Если вода не улавливается, то

количество её можно рассчитать, зная теоретическое КЧ ($KЧ_{\text{теор}}$) и КЧ ($KЧ_{\text{эф}}$) полученного полимера.

Из уравнения реакции следует, что на 1 моль ангидрида дикарбоновой кислоты, вступившего в реакцию поликонденсации, выделяется 1 моль воды, а на 1 моль дикарбоновой кислоты выделяется 2 моль воды. Тогда количество воды X , выделившейся в процессе получения полиэфира с определенным кислотным числом ($KЧ_{\text{эф}}$), будет равно:

$$X = \left(1 - \frac{KЧ_{\text{эф.}}}{KЧ_{\text{теор.}}} \right) * 18n$$

$$X = \left(1 - \frac{KЧ_{\text{эф.}}}{KЧ_{\text{теор.}}} \right) * 18 * 2m$$

где

- n – число молей ангидрида дикарбоновой кислоты;
- m – число молей дикарбоновой кислоты.

Выход полиэфира (N) можно определить как прямым взвешиванием (взвесив колбу с полученным полиэфиром и пустую колбу), так и по разности загрузки компонентов и количества выделившейся воды (количество воды измеряют или рассчитывают).

г) Задание:

- Рассчитать массу реагентов в граммах в соответствии с рецептурой, исходя из 0.5
- моль этиленгликоля.
- Написать уравнение реакции поликонденсации фталевого ангидрида и этиленгликоля.
- Провести поликонденсацию.
- Построить график зависимости кислотного числа, молекулярной массы и количества выделившейся воды от продолжительности поликонденсации.
- Определить растворимость смолы в органических растворителях.

Лаб. работа 3.3. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ АДИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ С ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ

а) Цель работы:

Изучение реакции поликонденсации адипиновой кислоты с этиленгликолем.

б) Реактивы:

- Адипиновая кислота
- Этиленгликоль

с)Оборудование:

- Трехгорлая колба
- Мешалка механическая
- Обратный холодильник
- Фарфоровая чашка
- Термометр
- Ловушка «дина-старка»

д)Методика работы:

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, термометром и ловушкой для улавливания воды отвешивают 3,6 г адипиновой кислоты и 1,5 г этиленгликоля ($d=1,14 \text{ г/см}^3$). Систему нагревают до 175-180°C.

По истечении 2 часов образовавшуюся вязкую жидкость выливают в горячем виде в фарфоровую чашку, где она при остывании превращается в воскообразную массу.

Определяется кислотное число полимера.

е)Методика определения кислотного числа:

Навеску 0,25-0,5 г полимера растворяют в 10мл ацетоне при нагревании и после охлаждения быстро титруют 0,1н раствором КОН в присутствии фенолфталеина до появления розовой окраски. Проводят контрольный опыт, титруя то же количество чистого ацетона в присутствии фенолфталеина. Кислотное число вычисляют по формуле:

$$\text{К. ч.} = \frac{5,61 * f * (A - B)}{g}$$

где

- A – количество раствора КОН, пошедшего на титрование пробы
- B – количество раствора КОН в контрольном опыте
- g – навеска образца, г
- f – поправочный коэффициент для 0,1н раствора КОН
- 5,61 – количество КОН, содержащегося в 1мл 0,1н раствора

ф)Задание:

- Написать уравнение реакции.
- Определить кислотное число полученного полимера.
- Определить растворимость полимера в различных растворителях.

Лаб. работа 3.4. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ И ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

а) Цель работы:

Исследование кинетики линейной поликонденсации этиленгликоля и лимонной кислоты.

б) Реактивы:

- Лимонная кислота 1 моль
- Этиленгликоль 1,3 моль
- Смесь этанол : бензол (1:1) 100 мл
- Гидроксид калия, КОН, 0,1 М спиртовой раствор 100 мл
- Фенолфталеин, 1%-ный спиртовой раствор
- Ацетон

в) Приборы:

- Круглодонная трехгорлая колба вместимостью 100 мл – 1 шт.
- Насадка Дина-Старка, 10 мл – 1 шт.
- Термометр (со шлифом) – 1 шт.
- Обратный холодильник шариковый- 1 шт.
- Колбонагреватель – 1 шт.
- Колбы конические вместимостью 50 (100) мл для титрования – 5 шт.
- Стеклянная трубочка для отбора проб – 5 шт.
- Цилиндр мерный, 20 (25) мл – 1 шт.
- Бюретка для титрования, 10 (25) мл – 1 шт.
- стакан стеклянный, 100 мл – 2 шт.
- Механическая мешалка с мотором – 1 шт.
- Тигель
- Фарфоровая чашка
- Штатив лабораторный – 2 шт.
- Стеклянная палочка
- Аппарат Сокслета
- Муфельная печь (180°C)

г) Проведение эксперимента:

В реакционную колбу прибора загружают лимонную кислоту и этиленгликоль. Содержимое колбы постепенно, в течение 25-30 минут, при перемешивании нагревают на колбонагревателе до 150-155°C. Поликонденсацию проводят при этой температуре до получения продукта, образующего при охлаждении пробы хрупкую стеклообразную массу.

Для определения кинетики процесса поликонденсации через 10, 20, 30, 60, 90 мин после получения однородной смеси в предварительно взвешенные конические колбы для титрования отбирают пробы 0,3-0,4 г с точностью до 0,0002 г, в которых определяют кислотное число. Одновременно с отбором проб отмечают количество воды, выделившейся в насадке Дина-Старка. По полученным значениям кислотного числа и количеству (массе) выделившейся воды строят графические зависимости этих показателей от времени поликонденсации.

По окончании поликонденсации разогретую смолу выливают из колбы в предварительно взвешенную фарфоровую чашку. После охлаждения чашку со смолой взвешивают. В одной части смолы определяют температуру плавления. Другую часть смолы помещают в тигель, который выдерживают в муфельной печи при 200°C в течение 15 минут. Затем в отверждённом продукте определяют содержание золь- и гель-фракций экстракцией навески смолы ацетоном в приборе Сокслета. Результаты оформляют в виде таблиц (Таблица 19, Таблица 20).

Таблица 19. Выход смолы

<i>Загрузка</i>						<i>Выход смолы</i>	
<i>Этиленгликоль</i>			<i>Лимонная кислота</i>		<i>Общая масса</i>		
<i>моль</i>	<i>г</i>	<i>мл</i>	<i>моль</i>	<i>г</i>	<i>г</i>	<i>мас.% от теор.</i>	

Таблица 20. Кинетика процесса

<i>Кинетика процесса</i>			<i>Характеристика смолы</i>		
<i>Время от начала опыта, мин</i>	<i>Навеска смолы, г</i>	<i>Кол-во 0,1М КОН, мл</i>	<i>КЧ, мг КОН/г</i>	<i>Молекулярная масса</i>	<i>Кол-во воды, мл</i>
0					
10					
20					
30					
60					
90					

е) Определение кинетики и глубины протекания процесса поликонденсации:

В ходе процесса поликонденсации дикарбоновых кислот и двух (трех)атомных спиртов кислотное число реакционной смеси падает, а количество выделяющейся при поликонденсации воды увеличивается. Определение кислотного числа на различных стадиях поликонденсации и измерение объёма выделившейся воды дает возможность проследить за кинетикой процесса.

Кислотное число определяют по стандартной методике титрованием навески реакционной смеси 0,3-0,4 г, взвешенной с точностью до 0,0002 г,

растворенной в 15 мл спирт-бензольной смеси (1:1), 0,1М спиртовым раствором КОН.

Теоретическое кислотное число (или начальное кислотное число исходной реакционной смеси) рассчитывают из соотношения компонентов и их молекулярной массы:

$$KЧ_{\text{теор.}} = \frac{2 * 56,11 * 1000}{M_{\Sigma}}$$

где

- M_{Σ} – суммарная молекулярная масса исходной смеси.

Количество выделяющейся в процессе поликонденсации воды можно замерить, пользуясь насадкой Дина-Старка. Если вода не улавливается, то количество её можно рассчитать, зная теоретическое КЧ ($KЧ_{\text{теор}}$) и КЧ ($KЧ_{\text{эф}}$) полученного полимера.

Из уравнения реакции следует, что на 1 моль ангидрида дикарбоновой кислоты, вступившего в реакцию поликонденсации, выделяется 1 моль воды, а на 1 моль дикарбоновой кислоты выделяется 2 моль воды. Тогда количество воды X , выделившейся в процессе получения полиэфира с определенным кислотным числом ($KЧ_{\text{эф}}$), будет равно:

$$X = \left(1 - \frac{KЧ_{\text{эф.}}}{KЧ_{\text{теор.}}} \right) * 18n$$

$$X = \left(1 - \frac{KЧ_{\text{эф.}}}{KЧ_{\text{теор.}}} \right) * 18 * 2m$$

где

- n – число молей ангидрида дикарбоновой кислоты;
- m – число молей дикарбоновой кислоты.

Выход полиэфира (N) можно определить как прямым взвешиванием (взвесив колбу с полученным полиэфиром и пустую колбу), так и по разности загрузки компонентов и количества выделившейся воды (количество воды измеряют или рассчитывают).

f)Задание:

- Рассчитать массу реагентов в граммах в соответствии с рецептурой.
- Написать уравнение реакции поликонденсации лимонной кислоты и этиленгликоля.
- Провести поликонденсацию.
- Построить график зависимости кислотного числа и количества выделившейся воды от продолжительности поликонденсации.
- Определить температуру плавления конечного полимера.
- Провести отверждение полимера и определить содержание золь- и гель-фракции.

Лаб. работа 3.5. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ФЕНОЛА С БЕНЗАЛЬДЕГИДОМ

а)Цель работы:

Проведение реакции поликонденсации фенола с бензальдегидом.

б)Реактивы:

- Фенол
- Соляная кислота
- Бензальдегид

с)Оборудование:

- Круглодонная колба
- Обратный холодильник
- Водяная баня
- Фарфоровая чашка
- Термометр

д)Ход работы:

В круглодонную колбу снабженную обратным холодильником загружают последовательно 3,3г фенола, 3,7мл бензальдегида и 0,55мл конц. соляной кислоты. Смесь нагревают на водяной бане при 80-90 С в течении 2-3 часов. Образующуюся смолу выливают в фарфоровую чашку, промывают водой и высушивают в сушильном шкафу. Определение выхода полимера в зависимости от количества прореагировавшего меркаптана для различных исходных систем позволяет вычислить С. Растворимость полимеров зависит от химического строения их цепей природы растворителя и температуры. Растворение ВМС происходит самопроизвольно, растворению предшествует набухание, которое заключается в увеличении объёма и массы полимера за счет поглощения им определенного количества растворителя. Количественной мерой набухания является степень набухания α , которая может иметь объёмное или массовое выражение:

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0} \text{ или } \alpha = \frac{m - m_0}{m_0}$$

е)Задание :

- Определить выход полимера.
- Написать уравнение реакции.
- Определить растворимость полимера в органических растворителях и воде.

Лаб. работа 3.6. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ АДИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ С ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ

а) Цель работы:

Изучение реакции поликонденсации адипиновой кислоты с этиленгликолем.

б) Реактивы:

- Адипиновая кислота
- Этиленгликоль

с) Оборудование:

- Трехгорлая колба
- Мешалка механическая
- Обратный холодильник
- Фарфоровая чашка
- Термометр
- Ловушка «Дина-Старка»

д) Методика работ:

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, термометром и ловушкой для улавливания воды отвешивают 3,6 г адипиновой кислоты и 1,5 г этиленгликоля ($d=1,14 \text{ г/см}^3$). Систему нагревают до 175-180°C.

По истечении 2 часов образовавшуюся вязкую жидкость выливают в горячем виде в фарфоровую чашку, где она при остывании превращается в воскообразную массу. Растворение ВМС происходит самопроизвольно, растворению предшествует набухание, которое заключается в увеличении объёма и массы полимера за счет поглощения им определенного количества растворителя. Количественной мерой набухания является степень набухания α , которая может иметь объёмное или массовое выражение:

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0} \text{ или } \alpha = \frac{m - m_0}{m_0}$$

Определяется кислотное число полимера. Для этого навеску в 0,25-0,5 г полимера растворяют в 10мл ацетоне при нагревании и после охлаждения быстро титруют 0,1н раствором КОН в присутствии фенолфталеина до появления розовой окраски. Проводят контрольный опыт, титруя то же количество чистого ацетона в присутствии фенолфталеина. Кислотное число вычисляют по формуле:

$$\text{К. ч.} = \frac{5,61 * f * (A - B)}{g}$$

где

- А – количество раствора КОН, пошедшего на титрование пробы
- В – количество раствора КОН в контрольном опыте
- g – навеска образца, г
- f – поправочный коэффициент для 0,1н раствора КОН
- 5,61 – количество КОН, содержащегося в 1мл 0,1н раствора

е) Задание:

- Написать уравнение реакции.
- Определить кислотное число полученного полимера.
- Определить растворимость полимера в различных растворителях.

Лаб. работа 3.7. ПОЛУЧЕНИЕ ЛИНЕЙНОГО ПОЛИУРЕТАНА ИЗ 2,4-ТОЛУИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА И ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

а) Цель работы:

Получить линейный полиуретан из 2,4-толуилендиизоцианата и триэтиленгликоля.

б) Реактивы:

- Свежеперегнанный 2,4-толуидендиизоцианат
- Триэтиленгликоль
- Хлорбензол

с) Приборы и посуда:

- Круглодонная трехгорлая колба емкостью 500 см
- Фарфоровая чашка
- Обратный холодильник
- Электромеханическая мешалка
- Термометр
- Установка для перегонки с водяным паром
- Колбонагреватель
- Вакуум-сушильный шкаф

д) Порядок работы:

- Синтез полиуретана из 2,4-толуилендиизоцианата и триэтиленгликоля
- Определение содержания в полиуретане изоцианатных групп.

е) Методика работы:

В трехгорлую круглодонную колбу помещают последовательно 240 г хлорбензола, 15 г 2,4-толуилنديизоцианата и 15 г триэтиленгликоля. Колбу соединяют с обратным холодильником, нагревают с помощью колбонагревателя и кипятят ее содержимое в течение 6 ч при перемешивании. Затем реакционную смесь охлаждают, переносят в колбу для перегонки с водяным паром и отгоняют хлорбензол. После отгонки хлорбензола остаток из колбы выливают в фарфоровую чашку, отделяют конденсат декантацией, а полимер сушат в вакуум-сушильном шкафу при 80 °С до постоянной массы. Для полиуретана применяются два растворителя. В качестве растворителя для полиуретанов используют полярные углеводороды – ацетон, этилацетат, циклические эфиры, хлорированные углеводороды или их смеси.

ж) Задание:

- Написать схему реакции образования линейного полиуретана
- Объяснить, почему в заданных условиях получается только линейный полиуретан
- Оценить растворимость полиуретана при комнатной температуре.

Лаб. работа 3.8. ПОЛУЧЕНИЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ

а) Цель работы:

Получить эпоксидной олигомер из адипиновой или себациновой кислоты и диглицидилового эфира и определить степень завершенности процесса в зависимости от продолжительности реакции.

б) Реактивы:

- Адипиновая кислота
- Себациновая кислота
- Диглицидиловый эфир
- Диоксан
- Хлорид железа
- 0,05н спиртовой раствор гидроксида калия
- Ацетон
- Гептан
- Фенолфталеин
- Спиртовой раствор

с) Порядок работы:

- Синтез эпоксидного олигомера
- Определение и расчет степени завершенности реакции

- Определение содержания эпоксидных групп, молекулярной массы и растворимости олигомера.

d) Методика работы:

Диоксан легко воспламеняющаяся жидкость! Работу обязательно проводить в вытяжном шкафу в отсутствие огня!

Вариант 1. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и термометром, помешают, 2г (0,013 моль) адипиновой кислоты 3,6г (0,027 моль) диглицидилового эфира и 17см³ диоксана. Содержимое перемешивают в течение 10 мин после чего добавляют катализатор 0,02г хлорида железа (1% от массы кислоты). Реакцию проводят при 900°С в течение 5 ч.

Для изучения кинетики процесса в ходе синтеза пипеткой отбирают пробы реакционной массы по 0,1 см³ (для определения кислотного числа).

Первую пробку отбирают сразу же после добавления катализатора, следующие – через каждый час. Взятые пробы растворяют в ацетоне (проверив предварительно его нейтральность) и титруют 0,05н раствором гидроксида калия.

Полученный после окончания реакции олигомер осаждают трехкратным избытком гептана, отделяют от растворителей и вакуумируют. Определяют содержание эпоксидных групп в олигомере и его молекулярную массу.

Вариант 2. Реакцию проводят в тех же условиях с себациновой кислотой. Результаты заносят в таблицу (Таблица 21)

Таблица 21. Степень завершенности

<i>Время отбора проб, ч</i>	<i>Количество 0,05 н раствора КОН см³</i>	<i>Степень завершенности реакции %</i>

e) Обработка результатов:

Степень завершенности реакции (в %) определяют по формуле:

$$P = \frac{V_0 - V}{V_0} * 100\%$$

где:

- V₀ - объем 0,05 н раствора КОН израсходованного на титрование первой пробы реакционной смеси, взятой сразу же после добавления катализатора (см³).
- V- объем 0,05 н раствора КОН израсходованного на титрование пробы в момент времени t (см³).

Затем строят кривую зависимости степени завершенности реакции от продолжительности реакции. Полученные результаты вносят в таблицу.

После определяют растворимость олигомера при комнатной температуре, содержание групп и молекулярную массу олигомера.

f) Задание:

- Написать схему получения эпоксидного олигомера.
- Оценить степень завершенности реакции на каждой стадии процесса
- Объяснить, почему реакция не проходит до 100% завершения.

Лаб. работа 3.9. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ МОЧЕВИНЫ С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ

a) Цель работы:

Получение мочевино-формальдегидных смол.

b) Реактивы:

- Мочевина-60 г
- Формалин-200 г (мольное соотношение)
- Аммиак 25%-ный-5,4г
- Метиловый или этиловый спирт 30 мл.

c) Оборудование:

- Трехгорлая колба
- Снабженная обратным холодильником и механической мешалкой
- Водяная баня
- Воронка для фильтрования
- Колба плоскодонная вместимость 250 мл
- рН-метр
- Вакуум – сушилка
- Фарфоровая чашка вместимость 500 мл

d) Порядок работы:

В трехгорлую колбу прибора вливают формалин и аммиачную воду. Проверяют рН, который должен быть в пределах 7,6-7,8. Если рН 7,6 добавляют еще некоторое количество аммиачной воды и доводят рН до 7,6-7,8.

Колбу со смесью нагревают 30 мин на кипящей водяной бане с обратным холодильником работающей мешалкой¹. К фильтрату прибавляют сначала около половины количества мочевины и нагревают

¹ Если при этом выпадают хлопья $Fe(OH)_3$, значит, формалин был недостаточно чистый и содержал железо, тогда раствор в горячем состоянии фильтруют через складчатый фильтр.

смесь 30 мин на кипящей водяной бане. Затем в колбу приливаю спирт, вносят второй часть мочевины и смесь нагреваю 3-4 ч, пока значение рН смеси не станет равно 5,0-4,6. В процессе реакции измеряют рН смеси.

Продукт конденсации должен иметь вид прозрачно жидкого сиропа. Иногда продукт получается мутным от присутствия более или менее и значительного количества не растворяющегося в воде метилен мочевины, который может образоваться в процессе реакции, если среда стало слабощелочной, в этом случае раствор следует профильтровать в горячем состоянии через складчатый фильтр или через вату.

Профильтрованный продукт конденсации упаривают до густого сиропа в вакуум-сушилке при 70-80 °С и давлении 6,7-9,3 кПа или при нормальном давлении и 105-110 С в фарфоровой чашке с асбестовой сетке при энергичном перемешивании.

Упаренный продукт заливают в стеклянные пробирки или фторопластовые формы и нагревают на водяной бане или в термостате вначале при 40-45 °С в течении 2-5 ч, а затем повышают температуру до 50-55 °С и поддерживают ее на этом уровне до конца отверждения. Нагревание заканчивают, когда образцы станут совершенно твердым и будут легко отставать стенок формы. Получается стеклообразный продукт.

е)Задание:

- Написать уравнение реакции.
- Определить растворимость полимера.

Лаб. работа 3.10. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ФЕНОЛА С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ

а)Цель работы:

Получить фенолформальдегидный олигомер новолачного типа, провести его отверждение и определить растворимость олигомера до после отвержения.

б)Реактивы:

- Фенол
- Формалин
- 1 н. раствор соляной кислоты
- Уротропин (отвердитель)

с)Приборы и посуда:

- Колба круглодонная емкостью 100 см³
- Холодильник
- Либиха
- Термометр на 100 С

- Колба Вюрца
- Фарфоровая чашка
- Противень шпатель
- Часовое стекло.

d) Порядок работы:

- Получение фенолформальдегидного олигомера;
- Проведение его отверждения уротропином;
- Определение времени отверждения олигомера;
- Определение растворимости олигомера до и после отверждения.

e) Методика работы:

В круглодонную колбу емкостью 100 см³, снабженную обратным холодильником и термометром, помещают 9,4 г (0,5 моль) фенола, и добавляют 8,5 см³ (0,085 моль) 36% формалина. После перемешивания содержимого колбы добавляют 5 см³ (0,0005 моль) 1 н раствора HCl. Затем смесь в течение 10-15 мин нагревают с обратным холодильником до 80 °С. Через 10-20 мин после начала кипения смесь начинает мутнеть и затем расслаиваться. С момента помутнения ее дополнительно нагревают при слабом кипении еще 30 мин. После этого смесь оставляют на 30 мин, затем сливают верхний слой и отгоняют воду под вакуумом (остаточное давление 13 кПа). При этом температура не должна опускаться ниже 50°С. По окончании отгонки горячий олигомер выливают на жестяной противень или в фарфоровую чашку и определяют растворимость полученного олигомера в воде, спиртах, ацетоне и щелочах.

Далее проводят отверждение олигомера уротропином и определяют время его отверждения.

Для этого навеску 2,0 г олигомера смешивают в ступке с 0,2 г уротропина. На металлическую плитку с отверстием для термометра, нагреют до 150 °С, насыпают 1,0 г смеси и с помощью плоской металлической лопатки распределяют ее как можно более равномерно на площадке 45×45 мм. Период от момента помещения олигомера на плитку до момента, когда он перестает тянуться в виде нитей и приклеивается к лопатке, считают временем отверждения. Затем проверяют растворимость отвержденного олигомера в спиртах, ацетоне и щелочах.

f) Задание:

- Написать схему реакций получения и отверждения начального фенолформальдегидного олигомера, оценить растворимость олигомера до и после отверждения.

IV. ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Полимеры могут находиться в твердом и жидком состояниях (газообразное состояние для них не характерно), кристаллическом и аморфном фазовых состояниях, а также в стеклообразном, высокоэластичном и вязкотекучем деформационных физических состояниях.

Полимеры зачастую имеют высокую стойкость в таких средах, как щелочи, концентрированные кислоты. С увеличением молекулярной массы снижается растворимость полимеров в органических растворителях. Полимеры с пространственной структурой практически не подвержены действию органических растворителей. В отличие от металлов полимеры не подвержены действию коррозии.

Большинство полимеров является диэлектриками. Полимеры в основном относятся к немагнитным материалам. Из всех конструкционных материалов полимеры имеют наименьшую теплопроводность и наибольшую теплоемкость.

Для полимеров характерен широкий диапазон механических характеристик, сильно зависящий от их структуры. Кроме структурных параметров большое влияние на механические свойства полимеров оказывают внешние факторы: температура, скорость нагружения, давление, вид напряженного состояния, термообработка и др.

Для полимеров характерны ярко выраженная анизотропия свойств, снижение прочности и развитие ползучести при длительном нагружении. Вместе с тем полимеры обладают высоким сопротивлением усталости. Для полимеров характерна более резко выраженная температурная зависимость механических свойств по сравнению с металлами.

Одной из основных характеристик полимеров является деформируемость. По деформируемости полимеров в широком температурном интервале чаще всего оценивают их основные технологические и эксплуатационные свойства. Значение деформируемости определяют методом термомеханических кривых деформация – температура.

Термомеханические кривые получают при нагреве нагруженного образца полимера с заданной скоростью. Действующая нагрузка должна быть постоянной по величине и малой по значению, чтобы механические воздействия на полимер не приводили к изменению его структуры. Полимер может находиться в трех физических состояниях: стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем.

В стеклообразном состоянии при малых напряжениях наблюдается только упругая деформация с высоким модулем упругости ($E = 2,2-5$ МПа).

Выше температуры стеклования к этой деформации добавляется высокоэластическая составляющая, которая значительно превосходит упругую и характеризуется модулем высокоэластичности ($E = 0,1-1$ МПа). Выше температуры текучести проявляется еще одна составляющая деформации, которая приводит к постепенному накоплению остаточной деформации образца полимера. Границы между этими физическими состояниями характеризуются значениями температур стеклования T_c и текучести T_t .

Критические температуры T_c и T_t являются основными характеристиками полимеров.

Во многих случаях полимеры должны иметь высокую прочность. Поэтому лежащие в их основе полимеры должны находиться в стеклообразном состоянии. Для резин, наоборот, необходимы высокоэластичные полимеры, сохраняющие это состояние в широком температурном интервале. Процесс технологической переработки полимеров происходит в области вязкотекучего состояния. Поэтому для переработки они должны быть нагреты выше соответствующей температуры T_t .

Высокоэластическое состояние занимает тем больший температурный интервал $T_c - T_t$, чем больше молекулярная масса полимера.

Все полимеры в большей или меньшей степени подвержены процессу старения во времени.

Старением полимеров называют самопроизвольное необратимое изменение важнейших технических характеристик, происходящее в результате сложных химических и физических процессов, развивающихся в материале при эксплуатации и хранении.

Старению способствуют свет, частая смена циклов нагрев – охлаждение, воздействие кислорода, озона и другие факторы. Старение ускоряется при многократных деформациях. При старении повышается твердость, хрупкость, теряется эластичность.

Ускоренное старение наблюдается при действии механических напряжений, когда не успевают протекать процессы релаксации напряжений, в результате чего ослабляются или нарушаются химические связи. При длительной работе резин в растянутом состоянии на их поверхности под действием атмосферного кислорода образуется хрупкая пленка, склонная к расслаиванию.

Для определения механических свойств неметаллических материалов проводят статические испытания на растяжение, сжатие, и изгиб; динамические испытания на удар; определение твердости, усталостной прочности, ползучести и др. С целью определения стойкости к старению проводят физико-механические испытания материалов после ускоренных климатических испытаний на фотостарение. Кроме того, существуют

методы определения массы, толщины, плотности материала, а также специальные виды испытаний.

При высоких температурах (200-250 °С) происходит **термическая деструкция** – разложение органических полимеров, сопровождающихся испарением летучих веществ.

Лаб. работа 4.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ УДЛИНЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ВОЛОКОН

а)Цель работы:

Изучить методы определения степень и линейный плотности полимерных волокон.

б)Порядок выполнения работы:

- Описать проведения работы.
- Произвести рассортировку волокон кенафа по группам длин.

с)Основные сведения:

Лубяные волокна имеют длину, достаточную для переработки их в пряжу. Так длина, элементарных волокон составляет, 15-20 мм, технических волокон 500-750 мм, пеньки 800-1500 мм. В процессе прядения происходит укорачивание технического волокна, поэтому длина волокна не определяет ее качество. Однако при оценке волокна трёпаного и чесаного, а также других лубяных культур наилучшим считается длинное волокно.

Длинное волокно более прочное, тонкое и гибкое, чем короткое. Короткое волокно более слабое, грубое, одревеснело, содержит значительное количество костры. У трепаного льна при большой выход чесаного волокно.

В переработку должно пропускать однородное по длине волокно, так как чесальные, приготовительные и прядильные машины сконструированы с учетом переработки волокон определенной длины. При инструментальной оценке волокна по длине лаборатория проводит шпательный анализ, а при органолептической оценке длину определяют на глаз.

Линейная плотность. Линейная плотность лубяных волокон зависит от степени их раздробленности. При оценке линейной плотности лубяных волокон определяют их расщеплённость. Из параллелизованных прочесанных волокон делают вырезку длиной 20 мм. Вырезанные волокна складывают в общий штапель, из которого отбирают навеску массой 10 мг. Затем подсчитывают число волокон в каждой навески с учетом расщепленности.

d) Методика работы:

Для кенафа методика определения длины состоит в том, что из испытываемых волокон приготавливает штапель с одним равным концом АВ. Противоположные концы волокон в зависимости от их длины располагаются ближе или дальше, от этой прямой. При сортировке вручную, штапель зажимают левой рукой со стороны выровненного конца АВ. Правой рукой с помощью зажима или просто большим и указательными пальцами вытаскивают наиболее выступающие волокна С, Д и Е и после промера их линейной относят к тому или иному интервалу – группе длин. Затем каждую группу по отдельности взвешивают и определяют их массу данные заносят в (Таблица 22) и рассчитывается средневзвешенная длина кенафных волокон.

Таблица 22 Методика определение линейной плотности

<i>Классы длины в см.</i>	<i>Средняя длина класса L</i>	<i>Масса класса, г</i>	<i>Процентное содержание X</i>	<i>Произведение средней длины класса на его процент</i>	<i>Средневзвешенная длина</i>
250-200					
200-175					
175-150					
150-125					
125-100					
100-75					
75-50					
50-40					
40-30					
30-20					
20-10					
10-5					
5-0					

Рассчитать средневзвешенную длину волокна кенафа.

$$L = \frac{\sum_{i=1}^n L_i X_i}{100} \text{ см}$$

где

- L- средняя длина класса
- X- процентное содержание
- сМ- масса вырезанной пряди волокна

Из пробы комплексных кенафных волокон делают вырезки длиной 30 мм. Их укладывают параллельно, из середины вторично делают вырезку длиной 20 мм и подсчитывают в ней число волокон. Так как кенафные волокна представляет собой комплексный пучок, где степень

расщепленности волокон разное, поэтому при под счете необходимо считать:

Целое волокна и расщепленное менее чем на половину считают за одно волокна, расщепленное более чем на половину- за столько волокон, на сколько концов оно расщеплено на половину своей длины и более.

Определить линейную плотность волокна кенафа методом расщепления по формуле

$$T = \frac{m_c}{L_c \cdot n_y} \cdot 10^3$$

где

- m_c - масса вырезанной пряди волокна, мг
- L_c – длина вырезанной пряди волокна, мм
- n_y – условное число волокон с учетом расщепленности

е)Задание:

- Определить линейную плотность волокна кенафа методом расщепления.

Лаб. работа 4.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ РАЗМЯГЧЕНИЯ

а)Цель работы:

Определить температуры размягчения полимера.

б)Теоретическая часть:

Практическое применение полимеров определяется не только их химическими свойствами, но также и физическими. К числу физических методов изучения полимеров относят рентгенографический, определение растворимости, определение температурных характеристик (температура текучести, стеклования, размягчения, каплепадения, плавления) и других различных физических свойств.

Существует несколько методов определение температуры размягчения. Для этой цели служат специальные приборы, позволяющие проводить испытания образцов под постоянной нагрузкой. Температура размягчения зависит от методики работы.

с)Оборудование и материалы:

- Металлическая плита с термометром
- Электрическая плитка
- Набор измельченных полимеров
- Шпатель

d) Проведение работы:

1-2 г измельченного полимера помещают на металлическую плиту, обогреваемую снизу горелкой или электрической плиткой, включенный через реостат. Металлическая плита имеет с боку отверстия, в которой вставляется термометр. Определения проводятся при постоянном нагревании плиты, следовательно, и полимера, который необходимо все время перемешивать стеклянной палочкой и шпателем. За температуру размягчения принимают температуру, при которой отдельные крупинки полимера начинают слипаться в комки.

e) Задание:

- Описать методику работы и записать полученные цифровые данные.

Лаб. работа 4.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДАРОПРОЧНОСТИ ПОЛИМЕРОВ

a) Цель работы:

Ознакомиться с принципом работы маятниковых копров и методикой определения ударной прочности.

b) Сущность метода:

Состоит в определении ударной прочности образца величины работы, затраченной на разрушения образца, отнесенной к площади его поперечного сечения.

c) Подготовка к испытанию:

Образцы для испытания в форме брусков прямоугольного сечения с надрезом и без надреза должны быть длиной 15 до 1мм, шириной 10 до 0,5мм, толщиной от 1,5 до 4,5. Количество образцов для испытания от одной партии материала должно быть не менее пяти. Образцы подвергаются кондиционирование.

d) Проведение испытаний:

Сначала проводят замер толщины и ширины образцов со средней части с точностью до 0,1мм. Испытывают образцы при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$. При данной температуре они должны находиться в помещении не менее 16 часов. Расстояние между опорами для образцов толщиной 5мм менее должно быть 40 ± 2 мм и 0,2 мм для образцов толщиной более пяти мм.

Образцы устанавливаются так, чтобы удар приходил по широкой стороне. Маятник поднимают до верхнего положения на угол 90° , в котором он удерживается защелкой. Устанавливают стрелку шкалы в начальное положение, на угол 90° , в котором он удерживается защелкой. Устанавливают стрелку шкалы в начальное положение, освобождают

маятник, давая ему свободно падать. Скорость движения маятника в момент удара должна составлять 3-4 м/сек. Выбор скорости определяется материалом. Центр тяжести маятника должен совпадать с центром удара и приходится на середину ширины образца. Нож маятника должен вписываться в угол $45 \pm 1^\circ$ и оканчиваться закруглением радиуса 3мм.

е)Обработка результатов:

За результаты испытания принимают среднее арифметическое всех определений. Результаты испытаний наносят в протокол, который должен содержать следующие данные: наименование и марку материала, число образцов, условия их изготовления, значение показателей каждого образца и количество не разрушившихся образцов, среднее арифметическое значение определяемого показателя.

ф)Задание:

- Определить ударную прочность образца.

У.ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Полимеры могут существовать в двух фазовых состояниях – аморфном и кристаллическом. В свою очередь, аморфные полимеры могут существовать в трёх физических состояниях – стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем.

Стеклообразное состояние характеризуется наличием колебательного движения атомов, входящих в состав цепи, около положения равновесия. Колебательное движение звеньев и перемещение цепи как единого целого практически отсутствует. Высокоэластическое состояние характеризуется наличием колебательного движения звеньев, вследствие которого цепь полимера приобретает способность изгибаться. Вязкотекучее состояние характеризуется подвижностью всей макромолекулы, как целого. С каждым из этих состояний связан определённый комплекс механических свойств. Полимеры переходят из одного физического состояния в другое при изменении температуры.

Переходы полимеров из одного состояния в другое чаще всего определяют с помощью термомеханического метода исследования, который основан на измерении зависимости деформации полимера от температуры при действии на него постоянной нагрузки в течение определённого времени. Эту зависимость называют термомеханической кривой.

В области температур ниже температуры плавления кристаллов деформации малы и обратимы, т.е. тело является твёрдым. В области температур выше температуры плавления кристаллов деформация резко увеличивается и становится необратимой, что соответствует превращению твёрдого кристаллического тела в подвижную жидкость.

Для обычной стеклующейся жидкости (например, глицерина, канифоли, аморфных силикатов) характер термомеханической кривой несколько иной. Деформация увеличивается при нагревании монотонно и непрерывно, что соответствует непрерывному уменьшению вязкости с повышением температуры. При низких температурах, когда вещество находится в стеклообразном состоянии, деформации малы и обратимы, как и в случае кристаллических тел. Таким образом, застеклованные аморфные тела ведут себя подобно твёрдым кристаллическим телам, но их переход из твёрдого стеклообразного состояния в жидкое вязкотекучее в отличие от этого перехода у кристаллических тел происходит в относительно широком температурном интервале. Внутри этого интервала определяют температуру стеклования T_c , соответствующую его середине.

Для линейных аморфных полимеров термомеханическая кривая имеет более сложный характер. Между температурными областями стеклообразного и вязкотекучего состояний появляется ещё одна температурная область, в котором полимер находится в особом высокоэластическом состоянии. В этом состоянии в полимере под действием небольших усилий развиваются очень большие обратимые деформации; модуль упругости (отношение прилагаемого напряжения к относительной деформации) характеризуется малыми, в 10^4 - 10^5 раз меньшими, чем у обычных твёрдых тел, значениями.

Лаб. работа 5.1. ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ

а)Цель работы:

Получение термомеханических кривых полимеров, определение температур переходов из одного фазового или физического состояния в другое.

б)Реактивы:

- Резины на основе бутадиеновых каучуков (пластины толщиной 2 мм)
- Полиэтилен
- Полипропилен
- Поливинилхлорид
- Жидкий азот

в)Приборы:

- Весы Каргина
- Сосуд Дьюара с нагревательным элементом
- Криостат
- Метроном
- Шанцевый вырубной нож
- Пресс-форма с обогревом
- Гидравлический пресс
- Электронный потенциометр типа ЭПВ-2 с термопарой
- Лабораторный трансформатор
- Вентилятор

г)Методика работы:

Снимают термомеханическую кривую на весах Каргина.

д)Обработка результатов:

Результаты измерений деформации в зависимости от температуры под действием постоянной нагрузки вносят в таблицу (Таблица 23):

Таблица 23. Измерение деформации

<i>Образец полимера</i>	<i>Масса груза</i>	<i>Температура, °С</i>	<i>Деформация</i>

По данным таблицы строят график зависимости деформации от температуры.

f) Задание:

- Снять термомеханическую кривую, расшифровать ее.
- Построить график зависимости деформации от температуры.

Лаб. работа 5.2. ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ ДИНАМОМЕТРИЧЕСКОМ МЕТОДОМ

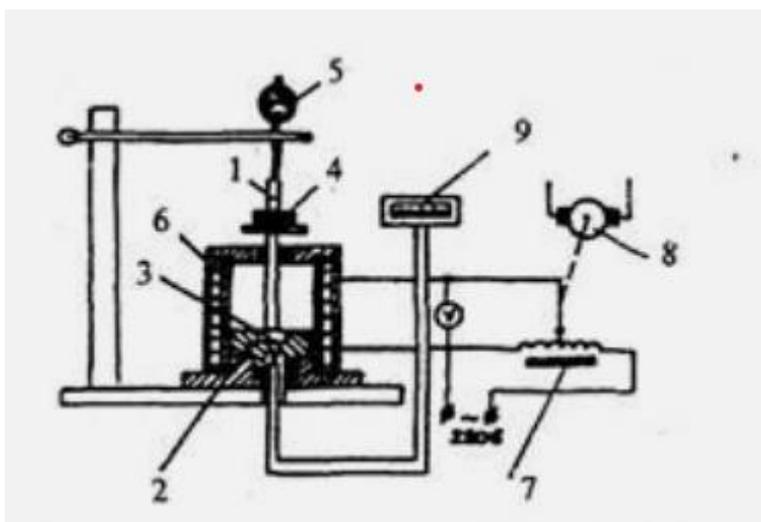
а) Цель работы:

Практическое знакомство с физическими и фазовыми состояниями различных полимерных материалов; изучение термомеханических свойств и определение температурных переходов полимеров из одного физического состояния в другое; оценка температурной области работоспособности полимерных материалов.

б) Описание лабораторной установки:

Основными элементами термомеханической установки являются: рабочие органы, нагревательное устройство и рабочая часть, которые представлены на рисунке (Рисунок 2). пуансон 1 и чашечка 2, заполненная образцом 3 исследуемого полимерного материала; груз 4, вертикальное изменение положения пуансона вследствие деформации образца регистрируется индикатором 5, нижний конец которого упирается в верхнюю часть пуансона. Рабочие органы установки помещены внутри электронагревателя 6. Для обеспечения линейного нагрева исследуемого

Рисунок 2. Схема установки для снятия термомеханических кривых полимерных материалов при постоянном нагружении.



материала на электронагреватель подается непрерывно возрастающее напряжение автотрансформатора 7, подвижный контакт которого медленно перемещают с помощью электродвигателя 5. Температура измеряется с помощью термопары и регистрируется электронным потенциометром 9.

с) Методика выполнения работы:

Испытания проводят в следующем порядке.

Образец исследуемого материала в виде таблетки вставляют в чашечку и сверху спускают электронагреватель. Скорость нагрева постоянна на всем протяжении эксперимента (2-5 град./мин). В верхнее отверстие электронагревателя вставляют пуансон, который служит для передачи давления от груза на образец и регистрации деформации, чтобы в наибольшей мере выявить особенности термомеханических свойств полимера. Для термопластичных полимеров величина оптимальной нагрузки составляет 0,2-0,3 кг, а для терморезактивных полимеров - 0,5-0,6 кг, что при выбранном сечении пуансона обеспечивает давление на образец от 0,6 до 2,0 МПа. После того, как установка собрана и готова к испытаниям, с помощью лабораторного автотрансформатора подают напряжение на электродвигатель. За напряжением следят по вольтметру. Запись величины деформации проводят через каждые пять градусов.

д) Задание:

- В отчете по лабораторной работе о полученных экспериментальных данных вычерчивается график изменения деформации материала в зависимости от температуры при постоянной нагрузке, проводится анализ построенной кривой и определяется, к какой группе полимеров относится исследуемый материал (аморфный, кристаллический, терморезактивный).
- Определяют температуру стеклования, как точку пересечения касательной к восходящей части кривой в области размягчения с осью температур. Дается определение температуры стеклования и объясняется физический смысл.
- Определяют температуру текучести как точку пересечения касательных к пологой и восходящей ветвям кривой в области перехода из высокоэластического в вязкотекучее состояние. Дается определение температуры текучести и объясняется физический смысл.
- Дается описание всех физических состояний полимерного материала, обнаруженных на термомеханической кривой, и объясняются процессы, происходящие при переходе материала из одного состояния в другое.

Лаб. работа 5.3. ИЗУЧЕНИЕ ЯВЛЕНИЯ ГИСТЕРЕЗИСА ПРИ ДЕФОРМАЦИИ ПОЛИМЕРОВ

а) Цель работы:

Экспериментальное исследование механического гистерезиса при нагружении металлических стержней кручением. Исследование зависимости между вращающим моментом и углом закручивания, построение кривой гистерезиса.

б) Описание экспериментальной установки:

Общий вид установки для создания деформации кручения металлического образца представлен на рисунке (Рисунок 3). Установка представляет собой штатив 1, на котором закреплен верхний конец образца неподвижно. Нижний конец образца крепится цангами, которые связаны с поперечной линейкой 3, имеющей ряд жестко закрепленных штифтов для присоединения динамометра 4. Снизу стационарно укреплен диск 5 с нанесенными делениями для отсчета углов поворота линейки при закручивании образца. В состав установки входит также секундомер 6 для фиксирования времени релаксации и набор образцов 7.

с) Порядок выполнения работы:

При выполнении работы необходимо строго соблюдать общие правила техники безопасности и охраны труда, установленные на рабочем месте студента в лаборатории.

1. Измерить длину и диаметр образца, записать материал образца и соответствующее значение модуля сдвига из таблицы (Таблица 24).

Таблица 24. Значения модуля сдвига для различных материалов

<i>Материал</i>	<i>Модуль сдвига G, $9 \cdot 2 \cdot 10^9$ Н/м</i>
Медь	38
Алюминий	24
Сталь	76
Латунь	32

Рисунок 3. Общий вид установки для создания деформации кручения



2. Закрепить исследуемый образец в стойке, строго соблюдая его вертикальное положение. Стрелка, закрепленная на линейке, должна показывать ноль шкалы отсчета угла.

3. Вычислить шаг изменения угла закручивания

$$\Delta\phi = \frac{n}{\phi_{max}}$$

- где n -число шагов нагружения

Значения ϕ_{max} и n выбираются из индивидуального задания.

4. Зацепить петлей динамометра штифт на рейке наиболее удаленной от оси вращения ($r = 15$ см), установить ось динамометра строго перпендикулярно линейке, приложить тянущее усилие и вызвать поворот линейки на величину шага $\Delta\phi$, снять показания динамометра и величину суммарного угла поворота и занести в таблицу (Таблица 25).

Таблица 25. Данные измерений и обработки результатов опыта

<i>№ n/n</i>	<i>F, Н</i>	<i>M, Н·м</i>	<i>τ, Па</i>	<i>Угол поворота ϕ, град</i>	<i>γ, рад</i>

5. Измерения проводить в режиме нагружения до достижения величины ϕ_{max} .

6. После достижения наибольшего значения угла поворота ϕ_{max} произвести разгрузку системы поэтапно, уменьшая значение угла на величину шага $\Delta\phi$.

7. Для фиксирования положения диска, при котором $F = 0$, а угол поворота ϕ не равен нулю, необходимо внимательно следить за показаниями динамометра.

8. Изменить положение динамометра на противоположное и осуществлять нагружение в другую сторону согласно пунктов 4 – 7.

9. После достижения значения $\phi_{max} = -\phi$, производится разгрузка до состояния системы, при котором $F = 0$, ост $\phi = -\phi$, с последующим разворотом динамометра и нагружением в область положительных значений усилия F и углов поворота ϕ . Результаты повторного прямого нагружения также заносятся в таблицу (Таблица 25).

10. После проведения эксперимента установку привести в исходное состояние.

d)Задание:

- Провести опыт
- Обработать данные методами математической статистики.

VI. РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Высокомолекулярные соединения и низкомолекулярные жидкости могут образовывать истинные растворы, коллоидные системы и студни (гели).

Любой полимер в зависимости от его сродства к жидкости (или, как говорят, от их совместимости) может дать истинный раствор. Студни отличаются от растворов наличием прочной пространственной сетки межцепных связей различной природы, а потому в отличие от растворов не текут, имеют признаки твердых тел: длительно сохраняют форму, имеют заметную прочность и упругость.

Истинные растворы термодинамически устойчивы, в них полимер молекулярно диспергирован, такой раствор однофазен, агрегативно устойчив, его свойства обратимы.

Образованию раствора полимера всегда предшествует набухание. Они имеют высокую или даже очень высокую вязкость при низких концентрациях. В них чрезвычайно медленно протекают все процессы установления равновесия: расслаивание на фазы, само растворение, диффузия и т.д. Свойства растворов могут чрезвычайно резко изменяться в зависимости от присутствия посторонних веществ при предельно низких концентрациях их (например, сотые и тысячные доли процента примесей могут полностью прекратить текучесть раствора).

Растворение полимеров с линейными гибкими цепями начинается с набухания – поглощения полимером низкомолекулярной жидкости. При этом идет главным образом диффузия небольших и подвижных молекул растворителя в полимер. Это связано с тем, что в обычных аморфных полимерах макромолекулы упакованы неплотно, и в результате теплового движения гибких цепей между ними образуются очень малые пространства, куда и проникают молекулы растворителя.

Набухание далеко не всегда заканчивается растворением. Очень часто после достижения некоторой степени набухания процесс прекращается.

Поэтому системы полимер – растворитель подразделяются на хорошо совместимые (полное растворение), несовместимые (практически нет даже набухания) и ограниченно совместимые (ограниченное набухание).

Процесс набухания характеризуется степенью набухания, скоростью набухания (точнее, константой скорости набухания), контракцией (сжатием) полимера и давлением набухания.

Степень набухания рассчитывается по уравнению где m_t (v_t) – масса (объем) набухающего полимера за время t ; m_0 (v_0) – то же исходного полимера.

Константа скорости набухания K_n находится графически по уравнению:

где m – предельная масса полностью набухшего полимера. Решают это дифференциальное уравнение, после чего строится график в координатах $\ln(m - m_t) - t$. Константа скорости набухания K_n находится из графика по тангенсу угла наклона прямой к оси времени.

Контракция (сжатие) полимера G вычисляется по соотношению где v_t – объем жидкости, поглощенной полимером. Для расчета контракции необходимо знать плотности полимера и жидкости, которые берут из справочников.

Давление набухания развивается в полимере за счет увеличения его объема при поглощении жидкости, если в условиях эксперимента объем системы поддерживать постоянным, не давать полимеру расширяться.

Давление набухания n можно рассчитать через химический потенциал растворителя $\mu_{\text{растворителя}}$ в набухающем полимере и парциальный мольный объем растворителя $v_{\text{растворителя}}$ в этой системе.

Лаб. работа 6.1. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА КИНЕТИКУ НАБУХАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

а)Цель работы:

Измерение скорости и постоянной набухания вулканизированного каучука резины в толуоле и этилацетате.

б)Реактивы и оборудование:

- Набухометр Набиходжаева (2 шт)
- Секундомер
- Аналитические весы
- Образец резины
- Толуол
- Этилацетат

с)Порядок работы:

Набухометр заполняют указанными растворителями таким образом, чтобы мениски жидкости находились в верхней части боковых трубок. Отмечают начальный уровень жидкости (желательно, чтобы он был равен 0, рекомендуется к трубкам прикрепить миллиметровку).

Взвешивают образцы резины по 0,5 г и помещают в верхний резервуар каждого прибора. Горлышко набухометра закрываю пробкой. Набухометр переворачивается так, чтобы образец резины был полностью погружен в

растворитель, который не должен касаться пробки. Время начала набухания фиксируют.

Через определенные промежутки времени (10 мин) поворачивают прибор в положение, в котором жидкость спускается в нижний резервуар. Производят измерение уровня жидкости, понизившийся вследствие поглощения' растворителя полимеров при набухании, делают отсчет. Затем жидкость опять переливают в верхний резервуар. Набухание изучают в течение 2 часов. Результаты измерений записывают в таблицу (Таблица 26).

Таблица 26. Кинетика набухания полимера

<i>Продолжительность набухания, мин</i>	<i>Уровень жидкости, мл</i>	$q = m_1/m_0$	$lg(q_\infty - q)$

Для перевода показаний шкалы прибора в миллилитры следует число делений умножить на константу прибора - коэффициент, указывающий, какому объему соответствует измерение уровня на 1 деление шкалы.

- m_1 -масса поглощенной жидкости, -мл
- m_0 -масса образца
- q_∞ -степень максимального набухания.

Строят график зависимостей степени набухания q и величины $lg(q_\infty - q)$ от времени для двух растворителей. Постоянные набухания резины в этих растворителях находят по формуле

$$K = tg\alpha/0,4343$$

где

- $tg\alpha$ -тангенс угла наклона прямой графика зависимости $lg(q_\infty - q)$ от времени к оси абсцисс.

d)Задание:

- объяснить различие в скоростях набухания резины в двух растворителях.

Лаб. работа 6.2. ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ СЕТКИ СШИТОГО ПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ СТЕПЕНИ РАВНОВЕСНОГО НАБУХАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

a)Цель работы:

Измерение скорости набухания в толуоле двух образцов резины на основе натрийбутадиенового каучука, различающихся степенью сшивания, и вычисление средней молекулярной массы отрезков цепей между соседними узлами пространственной сетки.

б) Реактивы и оборудование:

- Набухόμεтp (2 шт)
- Секундомер
- Резины разной степени сшивания
- Толуол.

с) Порядок работы:

Набухόμεтpы заполняют толуолом таким образом, чтобы мениски жидкости находились в верхней части боковых трубок. Таким образом отмечают начальный уровень жидкости (желательно, чтобы он был равен нулю).

Пластинку резины взвешивают (примерно 0,5 г), и помещают в верхний резервуар прибора. Затем горлышко набухόμεтpа закрывают пробкой. Набухόμεтp поворачивают так, чтобы образец резины был полностью погружен в жидкость. Фиксируют время начало набухания.

Через определенные промежутки времени (в начале наблюдения через 5 мин, в конце - через 10 мин) поворачивают прибор в положение, в котором жидкость спускается в нижний резервуар.

Отмечают уровень жидкости в градуированной трубке, понизившейся вследствие поглощения жидкости набуханием резины, затем снова жидкость указанным выше порядком переводят в верхний резервуар. Эти операции повторяют в течении 1 часа. По окончании набухания пластину резины вынимают из прибора, осторожно обсушивают фильтровальной бумагой и тотчас же взвешивают.

Для перевода в миллиметры суммарного количества поглощаемой жидкости, V выраженного в делениях градуированной трубки, пользуется специальным коэффициентом, определенным для каждого прибора и называемым константой прибора. При пересчете количества миллиметров поглощенной образцами жидкости в граммы следует учитывать плотность растворителя. Все результаты заносят в таблицу (Таблица 27)

Таблица 27. Степень набухания

<i>Время от начала опыта, t, мин</i>	<i>Уровень жидкости в трубке, h</i>	<i>Степень набухания $q = V_1/m_0$</i>

где

- V_1 -объем поглощенной жидкости, мл;
- m_0 -масса образца полимера до набухания.

д) Обработка результатов:

На основании полученных данных строят графики зависимости степени набухания q от времени t для двух образцов резины.

Для расчета параметра M_c пространственной сетки полимера по формуле используют значение равновесного набухания. Объемную долю исходного полимера в набухшем геле рассчитывают по формуле

$$\varphi = \frac{m/\varphi_2}{m_0}$$

где

- φ_2 -объемная доля полимера в набухшем образце
- ρ_2 -плотность полимеров ($\rho_2=0,91$ г/см³)
- m -объем поглощенной жидкости при равновесии

Мольный объем растворителя вычисляют по молекулярной массе (92,1) и плотность (0,87 г/см³) толуола. Параметр Флори-Хаггинса для системы “резина на основе СКВ – толуол” принимают равным 0,40.

Зная M_c , рассчитывают степень сшивания у резин, т.е. среднее число отрезков между узлами пространственной сетки, приходящееся на одну макромолекулу эластомера досшивания:

$$y = M_0/M_c$$

- где M_0 -молекулярная масса эластомера до сшивания, равная для натрий-бутадиенового каучука $(0,85-2,0) \cdot 10^5$

при этом предполагается, что вулканизация протекала без деструкции исходного полимера.

Таблица 28. Параметры процесса

№	Температура, К	Масса, г	Выход, %	
			г	% от теоретического
	458			

е)Задание:

- На основании полученных данных по равновесному набуханию объяснить, на чем основано определение параметров пространственной сетки сшитого полимера.

Лаб. работа 6.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ Θ -ТЕМПЕРАТУРЫ ПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ КРИТИЧЕСКИХ ТЕМПЕРАТУР РАСТВОРЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

а)Цель работы:

Получение фазовых диаграмм для нескольких фракций полстирола в циклогексане и определение -температуры раствора полимера.

б) Реактивы и оборудование:

- Растворы с разными концентрациями фракций полистирола в различных молекулярных масс в циклогексане
- Воздушный термостат
- Термостат типа Т-16
- Ампулы с рабочими растворами

с) Методика работы:

Фазовые диаграммы получают по точкам помутнения и осветления, последовательно нагревая и охлаждая смеси разных составов.

Запаянные стеклянные ампулы со смесями фракций полистирола в циклогексане различных составов помещают в воздушный термостат, нагретый до 40-50°C, и в течение 30 мин выдерживают их при этой температуре, периодически взбалтывая содержимое ампул, до образования гомогенных прозрачных растворов. Затем ампулы переносят в водный термостат, предварительно нагретый до 35°C. выдержав растворы при этой температуре 10 мин; начинают охлаждать. Для этого на контактном термометре еще на 5° и т.д.

Температура в водном термостате должна снижаться со скоростью 1-2°C/10мин. Помутнение растворов в ампулах фиксируют визуально: за температуру фазового разделения $T_{ф.р.}$ принимают ту температуру, при которой становится невидимым через рабочий раствор печатный текст на газетном листе, помещенном позади термостата с ампулами. Температуру отмечают по контрольным температурам в водном термостате.

Когда все растворы помутнеют, их начинают нагревать, постепенно повышая температуру на контактном термометре и выключив водяное охлаждение термостата. Фиксируют температуру растворения смесей, т.е. температуры, при которых сквозь слой раствора становится видимым печатный текст.

Таблица 29. Изучение температуры фазового разделения

<i>Мол.масса фракции</i>	<i>Ампулы №№ n/n</i>	<i>Концентрация г/дл</i>			<i>T_{ф.р.}</i>		
		<i>1,0%</i>	<i>0,5%</i>	<i>0,25%</i>	<i>при охлаждении</i>	<i>при нагревании</i>	<i>средняя</i>
<i>387300</i>	<i>1,2,3</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>			
<i>181600</i>	<i>4,5,6</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>			
<i>74420</i>	<i>7, 8,9</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>			

Температуры фазового разделения, полученные при охлаждении и нагревании смесей полимер-растворитель, не должны различаться более,

чем на 0,5°C. для каждой смеси находят среднюю $T_{\text{фр}}$. Полученные данные вносят в таблицу (Таблица 29)

d)Обработка результатов:

На основании полученных данных строят для всех фракций полимера фазовые диаграммы, откладывая по оси ординат $T_{\text{фр}}$, а по оси абсцисс-концентрация раствора C . отмечают критические температуры растворения $T_{\text{кр}}$ стирола разных молекулярных масс в циклогексане.

Для определения θ -температуры, согласно уравнению

$$\frac{1}{T_{\text{кр}}} = \frac{1}{\theta} + \frac{1}{\varphi_1 \theta} \left\{ \frac{1}{2\rho} + \frac{1}{\rho_2} \right\}$$

строят график зависимости $1/T_{\text{кр}}$ от $1/M^{0,5}$, экстраполяцией полученной зависимости к $1/M^{0,5}=0$ находят значение $1/\theta$. Результаты заносят в таблицу (Таблица 30).

Таблица 30. θ -температура

<i>m</i>	<i>$1/M^{0,5}$</i>	<i>$T_{\text{кр}}, K$</i>	<i>$1/T_{\text{кр}}$</i>	<i>θ, K</i>	<i>$\theta, \theta c$</i>

e)Задание:

- Проанализировать и объяснить фазовые диаграммы системы полистирол-циклогексан
- Дать определение θ -температуры.

Лаб. работа 6.4. ИЗУЧЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ

a)Цель работы:

Построить кривую течения раствора полимера и определить эффективную вязкость его раствора

b)Реактивы:

- Водорастворимый полимер (поливиниловый спирт или 2% раствор полиакриламида)
- Дистиллированная вода
- Глицерин

c)Порядок работы:

- Приготовление раствора полимера
- Определение вязкости стандартной ньютоновской жидкости (глицерина)
- Определение вязкости рабочего раствора полимера
- Построение кривых течения раствора полимера

- Определение эффективной вязкости раствора полимера

d) Методика работы:

Для приготовления 1-5%-го раствора полимера навеску полимера, взвешенную на аналитических весах, переносят в стакан, добавляют дистиллированную воду и помешивая стеклянной палочкой, осуществляют полное растворение полимера. На вискозиметре измеряют вязкость стандартной ньютоновской жидкости - глицерина. Глицерин заливают между цилиндрами. Собирают прибор и устанавливают стрелку на нулевое деление, устанавливают минимальный груз и, опустив фиксатор шкива приводят внутренний цилиндр во вращение. Секундомером измеряют время трех оборотов цилиндра. Если при данном нагружении равномерного вращения не происходит, нагрузку увеличивают. При работе с глицерином секундомер включают сразу после пуска, при работе с раствором полимера секундомер включают после установления стандартного движения цилиндра (после трех-четырёх оборотов цилиндра). По окончании измерений закрепляют фиксатор. При каждой нагрузке проводят не менее трех измерений. Затем увеличивают нагрузку и повторяют опыт. Измерения продолжают, увеличивая нагрузку до тех пор, пока удастся достаточно точно фиксировать время трех оборотов.

Эффективная вязкость является итоговой переменной характеристикой, описывающей равновесное состояние между процессами восстановления и разрушения структуры в установившемся потоке. Она характеризуется углом наклона прямой линии, соединяющей начало координат с точкой, для которой определяется ее значение. С увеличением напряжения сдвига эффективная вязкость уменьшается, т.е. угол наклона возрастает на кривой течения в зоне лавинообразного разрушения структуры (зона 3 – 4, Рисунок 5). Точки *a, b, c* – соответствующие определенному значению τ (τ_a, τ_b, τ_c), соединим с точкой 0, тогда эффективная вязкость в каждой точке характеризуется углом наклона прямой:

$$\eta_{\text{эф.}} = \tau_{\tau} / \dot{\gamma}_{\tau}$$

Зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига в логарифмических шкалах (Рисунок 4) подчиняется следующей зависимости:

$$\eta_{\text{эф.}} = B_0^* \dot{\gamma}^{*-m}$$

где

- B_0^* – эффективная вязкость при единичном значении относительного (безразмерного) градиента скорости: $\dot{\gamma}^* = \dot{\gamma} / \dot{\gamma}_{\tau}$ ($\dot{\gamma}_{\tau} = 1 \text{ с}^{-1}$);
- m – температура разрушения структуры, т.е. tg угла наклона логарифмической прямой.

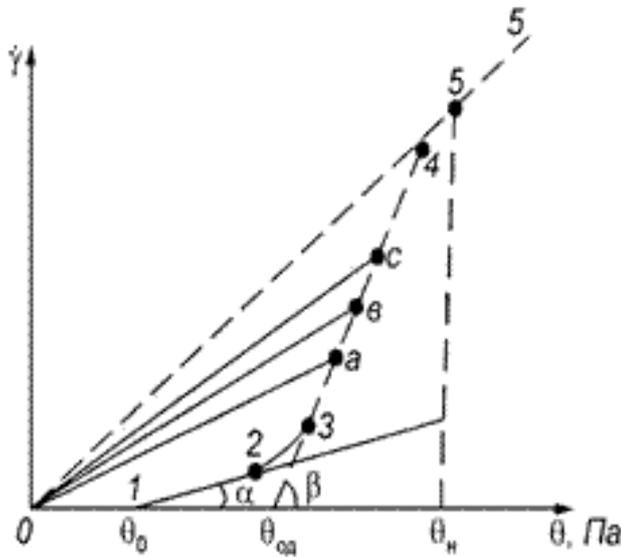


Рисунок 5. Кривая течения вязко-пластичных систем:

0-1-упругие деформации; 1-2- зона пластического течения с наименьшей пластической вязкостью; 2-3- начало лавинного разрушения структуры; 3-4- зона вязко-пластичного течения, 5-5- зона ньютоновского течения с минимальной вязкостью предельно разрушенной структуры

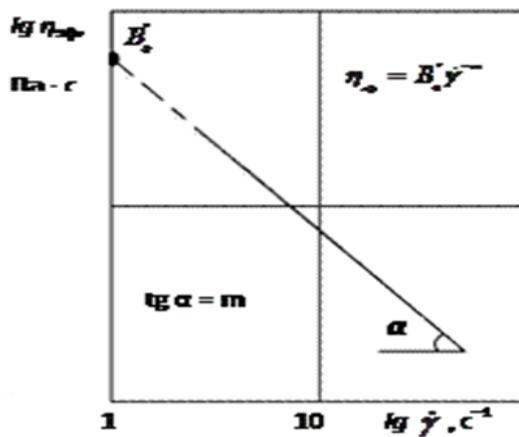


Рисунок 4. Характер изменения эффективной вязкости в зависимости от градиента скорости сдвига в логарифмических шкалах в зоне лавинного разрушения.

Результаты измерений вносят в таблицу(Таблица 31)

Таблица 31. Характеристика опыта

жидкость	Продолжительность трех оборотов Цилиндра $\tau, с$				Нагрузка $q, г$	Частота вращения $N,$ об/с
	τ_1	τ_2	τ_3	$\tau_{ср}$		

е)Задание:

- Определить вязкость рабочего раствора полимера.
- Построить кривую течения раствора полимера.
- Определить эффективную вязкость раствора полимера.

VII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРОВ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Понятие молекулярной массы в обычном смысле к высокомолекулярным соединениям (полимерам) линейного строения неприменимо вследствие разного размера молекул, образующихся при синтезе. По этой причине для полимеров используют прямые способы усреднения молекулярной массы - по числу макромолекул, по массе (весу) макромолекул и другие, или косвенные способы, основанные на расчете усредненных молекулярных масс при изучении свойств полимеров - вязкости растворов, адсорбции макромолекул из растворов и т.д.

Распределение количества макромолекул по молекулярной массе характеризуют интегральные и дифференциальные кривые молекулярно-массового распределения (ММР).

Общепринятые в химии способы определения молекулярной массы низкомолекулярных соединений (криоскопия, эбуллиоскопия и др.) для ВМС находят ограниченное применение, поэтому для характеристики усредненных молекулярных масс и ММР были разработаны специальные методы: осмометрический, вискозиметрический, светорассеяние, ультрацентрифугирование и др.

От молекулярной массы и ММР полимера зависит его растворимость в жидкостях. Эти характеристики ВМС придают растворам специфические свойства, к которым относятся набухание полимера, всегда предшествующее растворению, высокая вязкость даже очень разбавленных растворов, медленное достижение равновесия в системах полимер - растворитель, в том числе выравнивание концентрации по объему при приготовлении раствора и др.

В основу определения средневязкостной молекулярной массы M_{η} полимеров положены, с одной стороны, уравнение зависимости вязкости раствора полимера с его концентрацией, которое в общем виде имеет вид

$$\begin{aligned} (\eta_{p-ра} - \eta_{p-ля}) / C \cdot \eta_{p-ля} &= \eta_{уд} / C \\ &= [\eta] + K_1[\eta]^2 \cdot C + K_2[\eta]^3 \cdot C^2 + \dots, \end{aligned}$$

а с другой стороны, уравнение связи характеристической вязкости $[\eta]$ растворов полимеров с молекулярной массой полимера (уравнение Куна - Марка - Хаувинка)

$$[\eta] = K \cdot M_{\eta}^{\alpha}$$

В этих уравнениях K , K_1 , K_2 и α - константы, а $\eta_{p-ра}$ и $\eta_{p-ля}$ - вязкость раствора и растворителя соответственно, $\eta_{уд}$ - удельная вязкость раствора.

Константы K и α характерны для каждой пары полимер – растворитель, они имеются в справочной литературе.

Характеристическая вязкость есть предел, к которому стремится значение приведенной вязкости, равное удельной вязкости, деленной на концентрацию:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{\text{прив}} = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{\text{уд}}/C.$$

Зависимость $\eta_{\text{уд}}/C$ от концентрации выражается прямой линией, экстраполяция которой к нулевой концентрации и дает характеристическую вязкость.

Удельной вязкостью раствора $\eta_{\text{уд}}$ называют приращение вязкости растворителя, вызванное добавлением к растворителю полимера, отнесенное к вязкости чистого растворителя:

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{\eta_{\text{р-ра}} - \eta_{\text{р-ля}}}{\eta_{\text{р-ля}}} = \eta_{\text{отн.}} - 1.$$

Относительная вязкость $\eta_{\text{отн.}}$, равная отношению вязкостей раствора и растворителя, находится по времени течения τ раствора и растворителя в одном и том же вискозиметре при одинаковой температуре и при допущении, что плотности раствора малой концентрации и чистого растворителя равны:

$$\eta_{\text{отн.}} = \frac{\eta_{\text{р-ра}}}{\eta_{\text{р-ля}}}.$$

Вискозиметрический метод определения молекулярной массы полимеров основан на законе течения жидкостей Пуазеля.

Для оценки концентрационной зависимости вязкости разбавленных растворов полимеров приведенное выше общее уравнение связи вязкости растворов полимеров с их концентрацией Хаггинс предложил применять в виде

$$\eta_{\text{уд}}/C = [\eta] + K_x [\eta]^2 C,$$

где константу K_x называют константой Хаггинса. Эта константа в физике полимеров имеет важное значение, так как она позволяет рассчитать конформационные характеристики макромолекул в разбавленных растворах полимеров: степень набухания клубков макромолекул в растворе, величину сегмента Куна, характеризующего гибкость полимерных цепей, приведенное среднеквадратичное расстояние между концами цепи в клубке, исключенный объем и другие.

Лаб. работа 7.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИАМИДОВ

а)Цель работы:

Научиться определять молекулярную массу полиамидов.

б)Реактивы:

- Вода дистиллированная
- Полиамид
- 0,5 н в этаноле; ацетон; фенолфталеин
- Спиртовой раствор спиртовой раствор 0,1 н КОН
- Крезол

с)Приборы и посуда:

- Конические колбы 250 см³
- Бюретка вместимостью 25 см³
- Мерный цилиндр объемом 25 см³
- Обратный холодильник

д)Методика работы:

Полиамид измельчают и растворяют в 4 – 5 – кратном количестве крезола (по массе) при нагревании на водяной бане. В теплый раствор при перемешивании вводят небольшими порциями спирт. Для осаждения применяют тройное по отношению к крезолу количество спирта. Затем содержимое колбы в течение 2–3 ч охлаждают, полиамид отфильтровывают на фильтре Шотта, промывают спиртом до полного удаления крезола и сушат в вакуум-шкафу при температуре 30–40°C. Высушенный продукт растирают в ступке и просеивают через сито. Подготовленный для анализа полиамид хранят в склянке спишлифованной пробкой. В коническую колбу помещают 0,2 – 0,5 г полиамида (в зависимости от его молекулярной массы), взвешенного с точностью до 0,0002 г, и 10 – 20 мл 0,01 н раствора щелочи. Через 2 ч осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера и фильтрат собирают в пробирку с отводом. Полиамид промывают на фильтре 4 – 5 раз небольшими порциями дистиллированной воды. Затем фильтрат и промывные воды количественно переносят в колбу (общий объем жидкости 50 – 60 мл), добавляют 2 капли метилового оранжевого и титруют 0,01 н раствором HCl. Параллельно ставят контрольный опыт. Аминное число (АЧ) характеризуется числом мг HCl, необходимым для связывания аминогрупп, содержащихся в 1 г полимера. Иногда аминное число выражают числом мг КОН, эквивалентным числу мг HCl. Аминное число полиамида рассчитывают по формуле:

$$AЧ = \frac{(V_1 - V_2) * f * 0,0036 * 1000}{g}$$

где

- V_1 – объем 0,01 н раствора HCl, израсходованного на титрование контрольной пробы, мл;
- V_2 – объем 0,01 н раствора HCl, израсходованного на титрование анализируемой пробы, мл;
- f – поправочный коэффициент 0,01 н раствора HCl;
- 0,00036 – титр 0,01 н раствора HCl, г/мл;
- g – навеска полиамида, г.

Молекулярная масса рассчитывается по формуле :

$$M = \frac{36 * 1000}{AЧ}$$

- где 36 – молекулярная масса HCl.

е)Задание:

Определить молекулярную массу полиамида.

Лаб. работа 7.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРОВ ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

а)Цель работы:

Определение молекулярной массы полимеров вискозиметрическим методом.

б)Реактивы:

- Исследуемый полимер
- Толуол

с)Приборы и посуда:

- Конические колбы с притертой пробкой
- Вискозиметр Убеллоде
- Стеклянный термостат с дистиллированной водой
- Градуированные пипетки на 5 и 10 мл
- Секундомер
- Трехгорлая колба

д)Методика работы:

В конической колбе растворяем ~0,9-1 г полистирола в 10 мл. толуола. В вискозиметр, установленный в стеклянном термостате с дистил-

лированной водой, следует залить около 5 мл толуола, термостатировать в течение 10-15 минут при 23⁰С и измерить время истечения τ_0 . Заливают в вискозиметр полученный раствор полимера, термостатируют в течение 5 минут. Измеряют время истечения три раза.

Концентрацию раствора полимера нужно менять непосредственно в вискозиметре последовательным добавлением 2, 3 и 5 мл. толуола. После каждого разбавления раствор следует перемешать продувкой через трубку 6 термостатировать и затем измерять соответствующее время истечения τ_0 . Результаты измерений и расчетов записать в таблицу (Таблица 32). На одном рисунке нужно построить зависимости

$$f(c) = \frac{\eta_{уд}}{c} \text{ и } f'(c) = \frac{\ln \eta_{отн}}{c}.$$

Экстраполяция полученных прямых к $C=0$ даёт искомую величину характеристической вязкости $[\eta]$.

$$[\eta] = K \times M^\alpha$$

Таблица 32. Характеристическая вязкость

<i>Объем р-ра, V, мл</i>	<i>Концентрация, C, г/мл</i>	<i>Продолжительность истечения р-ра, τ_i, с</i>	<i>$\eta_{отн}$</i>	<i>$\frac{\eta_{уд}}{C}$</i>	<i>$\frac{\ln \eta_{отн}}{C}$</i>
ТОЛУОЛ					
		139			
		138			
		138			
РАСТВОР					
10 мл	9,75	503	3,7	0,28	0,13
		521			
		515			
12 мл	8,13	432	3,1	0,26	0,14
		433			
		433			
15 мл	6,5	354	2,6	0,25	0,15
		355			
		356			
20 мл	4,9	287	2,08	0,22	0,15
		287			
		287			

е) Вывод:

Маленький выход и степень превращения обуславливается условиями проведения. Особенностью катионной полимеризации является низкая суммарная энергия активации (=65 кДж/моль)

$$E_n = E_m + E_p - E_o$$

В связи с этим при понижении температуры скорость процесса уменьшается, а скорость реакции и степень превращения возрастает, возрастает и диэлектрическая проницаемость среды, в результате уменьшается влияние противоиона на процесс.

f) Задание:

- Определить молекулярную массу полимера.

Лаб. работа 7.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРОВ КРИОСКОПИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

a) Цель работы:

Определение молекулярной массы вещества криоскопическим методом.

b) Приборы и реактивы:

- Широкая пробирка с боковым отростком и кожухом.
- Термометр с ценой деления
- Термометр Бекмана.
- Лупа.
- Бюкс
- Охлаждающая смесь (лёд + NaCl)
- Чистый бензол (для криоскопии)
- Испытуемое вещество, растворимое в бензоле
- Мешалка
- Широкий стакан для охлаждающей смеси
- Стеклянные стаканы
- Воронка Бюхнера
- Трехгорная колба
- Термометр на 300°C
- Баня со сплавом Вуда

c) Методика работы:

Для определения температуры затвердевания растворителя и раствора пользуются специальным прибором, состоящим из широкой пробирки с боковым отростком, вставленной в более широкую пробирку – кожух. Во внутреннюю пробирку на пробке устанавливают термометр Бекмана или термометр с ценой деления 0,1°. Пробирку с кожухом помещают в широкий стакан, заполненный охлаждающей смесью. В пробирке для перемешивания жидкости имеется стеклянная или металлическая мешалка.

В сухую пробирку отбирают пипеткой 11,38 мл. чистого бензола и погружают в него термометр таким образом, чтобы резервуар со ртутью был полностью погружён в жидкость, но не касался дна и стенок. Боковой отросток закрывают пробкой. Вставляют пробирку в кожух и помещают в охлаждающую смесь. Осторожно помешивая жидкость, следят за показаниями термометра. Температура сначала понизится немного ниже точки затвердевания (явление переохлаждения), а затем с появлением кристаллов несколько повысится и установится на некотором постоянном уровне. Эта температура и является температурой затвердевания чистого растворителя. Повторяют такое измерение 2-3 раза. Для этого пробирку вынимают, нагревают рукой до исчезновения кристаллов, снова помещают в охлаждающую смесь и определяют температура затвердения. Отсчёт температуры производят с помощью лупы. В бюксе на аналитических весах отвешивают навеску исследуемого вещества, то есть нафталина, массой 0,124 г. Открыв боковой отросток пробирки, вводят навеску, закрывают пробкой и, осторожно помешивая, добиваются полного растворения вещества в бензоле. Аналогично описанному определению находят температуру затвердевания полученного раствора температура замерзания повторяя измерение так же 2-3 раза. По разности вычисляют ΔT_3

Расчёт молекулярной массы растворённого вещества производят по формуле:

$$M = \frac{K \cdot m_1 \cdot 1000}{m_2 \Delta T}$$

предварительно найдя K для бензола по таблице.

- m_1 растворителя (бензола) находят по формуле
- $m_2 = V \rho$ где V – объём растворителя, а
- ρ – плотность растворителя (табличная величина).

Все опытные табличные данные записывают в таблицу. (Таблица 33)

Таблица 33. Характеристика опыта

<i>Объём р.-ля, мл</i>	<i>T р.-ля (бензол),</i>	<i>Масса пустого бюкса, г</i>	<i>Масса бюкса с в.- вом, г</i>	<i>Масса навески в.ва (нафталина), г</i>	<i>T_з р.-ра,</i>	ΔT_3	E_3	ρ г/мл	M г/моль

d) задание:

- Определить молекулярную массу.

Лаб. работа 7.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРОВ ОСМОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

а) Цель работы:

Определить осмотическое давление растворов полимера при различных его концентрациях и рассчитать молекулярную массу полимера.

б) Реактивы:

- Полимер — полистирол
- Растворитель — толуол
- Ртуть.

в) Приборы и посуда:

- Осмометр Цимма — Мейерсона
- Сосуд для осмометра
- Полупроницаемые мембраны
- Термостат
- Катетометр на оптической скамье
- Мерные колбы емкостью 100 см³ с притертой пробкой (4 шт.)
- Стакан емкостью 50 см³
- Шприц на 10 см³ с длинной иглой
- Шпатель
- Часовое стекло.

г) Методика работы:

Для приготовления растворов полимеров четырех концентраций в четыре мерные колбы емкостью 100 см³ последовательно помещают навески 0,05, 0,075, 0,100 и 0,125 г переосажденного и высушенного до постоянной массы полимера и приливают по 50 см³ тщательно очищенного растворителя. После полного растворения полимера раствор с помощью шприца вводят в ячейку через капилляр. Затем в капилляре вводят нихромовый стержень 4 и в расширение капилляра наливают ртуть. Заполненный осмометр переносят в сосуд и наливают в него растворитель так, чтобы уровень растворителя был на 1 см выше нижнего конца капилляра сравнения. Сосуд закрывают крышкой, помещают в термостат и термостатируют при 30±0,01 °С в течение 30 мин. Затем посредством стержня 4 устанавливают уровень раствора в капилляре 2 на высоте уровня растворителя в капилляре 3 или, еще лучше, на 0,5 см ниже ожидаемого равновесного значения. Этот момент принимают за начало измерений. С помощью катетометра фиксируют разность уровней в капиллярах осмометра Д/г через каждый час до тех пор, пока не

установится постоянство значений A/i . Достигнутое равновесное значение Δh в течение 3—4 ч не должно изменяться.

Для проверки надежности выполненных измерений с помощью стержня 4 устанавливают уровень в измерительном капилляре 2 на 0,5 см выше равновесного значения и фиксируют его изменение в обратном направлении. Разность конечного положения уровня и ранее установленного уровня не должна превышать 0,05 см.

После окончания измерения наименее концентрированного раствора полимера измеряют более концентрированные растворы. Между измерениями растворов различной концентрации необходимо 2—3 раза промыть осмометр следующим раствором порциями по 2—3 см³, не промывая осмометр растворителем. После окончания всех измерений осмометр опорожняют, промывают не менее 3 раз растворителем и заполняют растворителем, который многократно сменяют для отмывки мембран от полимера. Для каждой концентрации раствора полимера определяют изменения во времени уровней жидкости в измерительном капилляре 2 и в капилляре сравнения а также разность уровней в капиллярах Δh . Результаты измерений вносят в табл. (Таблица 34)

Таблица 34. Измеренные результаты

<i>Продолжительность t, ч</i>	<i>h₁, мм</i>	<i>h₂, мм</i>	<i>Δh, мм</i>

Обработка результатов. Концентрацию приготовленного для измерений осмотического давления раствора полимера c (в г/100 г) рассчитывают по формуле:

$$c = \frac{p * 100}{p + P}$$

где

- p — навеска полимера, г;
- P — количество растворителя, г.

По экспериментально-найденным значениям равновесных разностей уровней Δh для растворов полимеров четырех концентраций рассчитывают $\Delta h/c'$ и строят графическую зависимость $\Delta h/c'$ от c' . Экстраполяцией прямой к нулевой концентрации отсекают на оси ординат отрезок, равный приведенной разности уровней $\Delta h/c'$.

При нелинейности зависимости $\Delta h/c'$ от c' строят графическую зависимость $\Delta h/c'$ от c' и экстраполяцией полученной прямой к нулевой концентрации определяют значение $\Delta h/c'$. Найденное значение возводят в квадрат и получают экспериментальное значение $\Delta h/c$.

Для расчета M_n с помощью уравнения переходят от найденного значения $\Delta h/c'$ к величине π/c . Значение π (в Па) вычисляют по формуле:

$$\pi = 0,0980665\Delta h\rho$$

- (ρ — плотность растворителя).

Концентрацию раствора полимера c' в г/см³ определяют по соотношению

$$c = \frac{c' * \rho}{100}$$

е)Задание:

- Определить молекулярную массу.

Лаб. работа 7.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИЭФИРОВ

а)Цель работы:

Научиться определять молекулярную массу полиэфиров.

б)Реактивы:

- Вода дистиллированная
- Калия гидроокись 0,5н (моль/дм³) раствор в воде
- 0,5 н в этаноле; ацетон; фенолфталеин
- Спиртовый раствор спиртовый раствор 0,1 н КОН

с)Приборы и посуда:

- Конические колбы 250 см³
- Бюретка вместимостью 25 см³
- Мерный цилиндр объемом 25 см³
- Обратный холодильник

д)Методика работы:

В две конические колбы емкостью 250 мл, снабженные обратными холодильниками, помещают точно взвешенные навески (0,5 – 1 г) исследуемого полимера и приливают пипеткой по 25 мл 0,5 н спиртового раствора КОН. Параллельно ставят контрольный опыт. Колбы с обратными холодильниками нагревают на водяной бане в течение 3ч (некоторые полимеры с трудом растворяются в спиртовом растворе щелочи и для их омыления требуется 12 – 14 ч). По истечении этого времени содержимое колбы, не охлаждая, титруют 0,5 н раствором HCl в присутствии фенолфталеина до исчезновения розовой окраски. Эфирное число (ЭЧ) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2) * f * 0,045 * 100}{g}$$

где

- V_1 – объем 0,5 н раствора HCl, израсходованного на титрование контрольной пробы; мл;
- V_2 – объем 0,5 н раствора HCl, израсходованного на титрование анализируемой пробы, мл;
- T – титр кислоты, выраженный в мг КОН;
- g – навеска полимера, г.

е)Задание:

- Определить молекулярную массу полиэфира

Лаб. работа 7.6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ

а)Цель работы:

Изучение теоретических основ синтеза эпоксидных олигомеров (смола) поликонденсацией эпихлоргидрина с многоатомными фенолами.

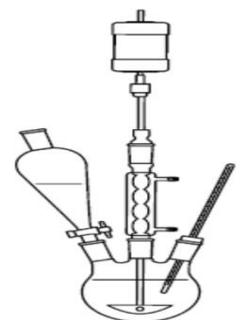
б)Реактивы:

- Гидрохинон ($\rho = ,1358\text{г/см}^3$, $M=110$, $t.\text{пл.}=169-171^\circ\text{C}$)
- Резорцин ($\rho = ,0877\text{г/см}^3$, $M=110$, $t.\text{пл.}=110^\circ\text{C}$)
- Эпихлоргидрин ($\rho = ,1180\text{г/см}^3$, $M=92,5$, $t.\text{кип.}=117^\circ\text{C}$)
- Гидроксид натрия, $M=40$
- Толуол ($\rho = ,08669\text{г/см}^3$, $M=92$, $t.\text{кип.}=110,6^\circ\text{C}$).

с)Оборудование:

- Установка для получения эпоксидной смолы (Рисунок б):
 - трехгорлый реактор
 - стеклянная мешалка с затвором
 - термометр со шлифом от 0 до 150°C
 - обратный холодильник
 - капельная воронка.
- Водяная баня
- Электрическая плитка
- Универсальный лабораторный Регулятор температуры «УРТЛ»
- Коническая воронка
- Мерный цилиндр на 50 мл

Рисунок б. Установка для получения эпоксидной смолы



- Стакан химический на 150 мл
- Весы лабораторные
- Сушильный шкаф
- Аквадистиллятор

d) Проведение опыта:

Для синтеза используют гидрохинон или резорцин, эпихлоргидрин и едкий натр в мольном соотношении 1:2–2,5:2–2,5 соответственно. Щелочь используют в виде 25%-ного водного раствора. В реактор загружают смесь гидрохинона или резорцина, эпихлоргидрина и перемешивают до однородной суспензии. Затем смесь нагревают на водяной бане до 60–65°C и при перемешивании постепенно добавляют половину расчетного количества раствора щелочи. Поликонденсацию проводят в течение 1 ч. После этого добавляют половину оставшегося количества щелочи и ведут процесс при 65–70°C в течение 1,5 ч. Затем добавляют остальное количество щелочи и выдерживают реакционную массу при 75°C еще 1 ч.

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

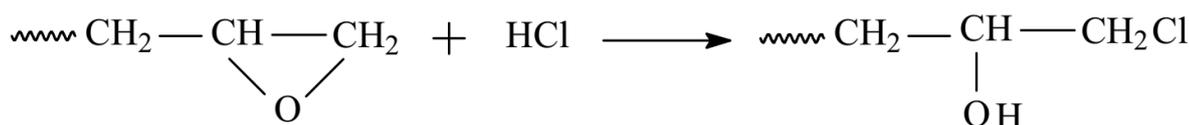
Высушенную смолу взвешивают, определяют содержание эпоксидных групп и рассчитывают молекулярную массу и степень поликонденсации. Результаты эксперимента вносят в таблицу (Таблица 35).

Таблица 35. Характеристика смолы

<i>Загрузка, г</i>				<i>Выход смолы</i>		<i>Характеристика смолы</i>			
<i>Гидрохинон или резорцин</i>	<i>Эпихлоргидрин</i>	<i>NaOH</i>	<i>Вода</i>	<i>г</i>	<i>%</i>	<i>Содержание эпоксидных групп, %</i>	<i>Молекулярная масса</i>	<i>Степень поликонденсации</i>	<i>Кол-во отвердителя, г</i>

е) Определение содержания эпоксидных групп в смоле:

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



ф) Реактивы и оборудование:

- 0,1 н спиртовой или водный раствор КОН
- 0,1 н водный раствор HCl
- 1%-ный спиртовой раствор фенолфталеина
- Ацетон
- Конические термостойкие колбы со шлифами на 250 мл – 3 шт.
- Обратные холодильники – 3 шт.
- Пипетка на 20 мл
- Мерный цилиндр на 50 мл
- Водяная баня
- Бюретка на 50 мл
- Весы аналитические Саух-220
- Устройство для сушки
- Посуда ПЭ-2010
- Аквадистиллятор.

г) Ход анализа:

В две конические колбы с притертыми пробками емкостью 250 мл помещают взвешенные с точностью до 0,0002 г навески смолы в количестве

0,1–0,3 г и растворяют в 5–15 мл ацетона. К полученным растворам добавляют точно по 20 мл 0,1 н. водного раствора HCl и кипятят с обратными холодильниками на водяной бане в течение 1 часа. Одновременно ставят холостой опыт в колбе без навески смолы. По истечении 1 часа титруют содержимое трех колб 0,1 н. водным или спиртовым раствором

КОН в присутствии фенолфталеина. Содержание эпоксидных групп X (%) рассчитывают по формуле:

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

где

- a – количество 0,1 н. раствора КОН, израсходованное а титрование HCl в холостом опыте, мл;
- b – количество 0,1 н раствора КОН, израсходованное на титрование несвязанного HCl в анализируемой пробе, мл;
- k – поправочный коэффициент к титру 0,1 н раствора КОН;
- 0,0043 – количество эпоксидных групп, соответствующее 1 мл 0,1 н раствора КОН, г;
- g – навеска смолы, г.

h) Определение молекулярной массы смолы по концевым группам:

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

$$M = 2 * 43 * 100/X$$

- где X – содержание эпоксидных групп в %.

i) Расчет количества отвердителя:

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

$$КО = \frac{M_o * g * X}{n * 43 * 100}$$

где

- Mo – молекулярная масса отвердителя;
- n – количество реакционных групп в отвердителе;
- X – содержание эпоксидных групп в смоле, %;
- g – навеска смолы, г;
- 43 – молекулярная масса эпоксидной группы.

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

j)Задание:

- Определить молекулярную массу эпоксидных смол, пользуясь данными опыта.

Лаб. работа 7.7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИМЕРА ПРИ ФРАКЦИОНИРОВАНИИ ДРОБНЫМ ОСАЖДЕНИЕМ

а)Цель работы:

Провести фракционирование полимера, определить количество и молекулярную массу полимера для каждой фракции и построить интегральную кривую молекулярно-массового распределения.

б)Образцы и реактивы:

- Образец — полистирол
- Растворитель — метилэтилкетон
- Осадитель — метиловый спирт
- Тoluол или бензол

с)Приборы и принадлежности:

- Прибор для фракционирования
- Электромеханическая мешалка
- Термостаты (2шт.)
- Трёхходовые краны (2шт.)
- Термометр на 50⁰С с ценой деления 0,1⁰С
- Бюретка на 50 мл
- Коническая колба емкостью 1000мл
- Стаканы емкостью 300 мл (5шт.) И 500мл
- Стеклянный фильтр Шотта №3
- Стеклянная воронка
- Стеклянная вата
- Водоструйный насос
- Вакуум-эксикатор
- Шпатель
- Часовое стекло

Прибор для фракционирования дробным осаждением представляет собой трехгорлую колбу емкостью 500мл, снабженную рубашкой для термостатирования, термометром, механической мешалкой, воронкой и краном для отделения фракций.

d) Методика работы:

Фракционирование осуществляют путем последовательного добавления осадителя к раствору полимера. Увеличивая каждый раз количество осадителя, получают фракции полимера с уменьшающейся молекулярной массой. Прибор для фракционирования с помощью двух трехходовых кранов подключают к двум водяным термостатам с внешней циркуляцией. Температуру раствора в сосуде регулируют путем поочередного подключения прибора к термостатом.

В коническую колбу емкостью 1000 мл помещают 5 г тонко измельченного полистирола (предварительно полимер переосаждают и высушивают до постоянной массы) и приливают 500 мл метилэтилкетона. После полного растворения полимера раствор фильтруют через стеклянную вату для удаления твердых частиц, наливают в прибор для фракционирования и термостатируют при $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$ при перемешивании. К раствору при перемешивании из бюретки через воронку добавляют по каплям метиловый спирт до появления устойчивой мути. Не прекращая перемешивания, раствор нагревают до исчезновения мути и затем медленно охлаждают до 5°C . Выключают мешалку и дают выделившемуся полимеру осесть. После полного расслоения фаз гелеобразную фазу сливают через кран в приемник.

Выделенный гель растворяют в небольшом количестве толуола и при перемешивании выливают в десятикратный избыток метилового спирта. Осадок промывают несколько раз метиловым спиртом, отделяют декантацией, профильтровывают через стеклянный фильтр № 3, промывают еще несколько раз метиловым спиртом. Осадок с фильтра помещают во взвешенный бюкс. Остатки полимера на фильтре растворяют в нескольких каплях бензола и раствор присоединяют к осадку в бюксе. Бюкс помещают в вакуум-эксикатор и сушат до постоянной массы при 600°C .

Раствор полимера в приборе при перемешивании доводят до 20°C , добавляют метиловый спирт по каплям до появления мути и продолжают дальнейшее фракционирование¹. После выделения 10 фракций раствор становится очень разбавленным, что осложняет дальнейшее осаждение фракций полимера. Для концентрирования раствора часть растворителя испаряют в вакууме, создаваемом водоструйным насосом, до получения примерно 1%-ного раствора и продолжают фракционирование. Последнюю фракцию выделяют путем полного испарения растворителя.

Первые 3—5 фракций подвергают повторному фракционированию описанным выше методом для разделения их еще на 3—5 фракций. Всего

¹ Метиловый спирт ядовит и легко воспламеняется. Работу следует проводить в вытяжном шкафу в отсутствие огня!

выделяют 15—20 фракций. Определяют массу каждой фракции. Полученные результаты вносят в таблицу (Таблица 36).

Таблица 36. Характеристики фракционирования

<i>Первичное фракционирование</i>			<i>Повторное фракционирование</i>		
<i>№ фракции</i>	<i>Масса фракции p_i, g</i>	<i>Молекулярная масса фракции M_i</i>	<i>№ фракции</i>	<i>Масса фракции p_i, g</i>	<i>Молекулярная масса фракции M_i</i>

е) Вычисление результатов измерений:

Массовую долю фракций находят по отношению массы каждой фракции к суммарной массе всех фракций:

$$\omega_i = \frac{p_i}{\sum p_i}$$

Все фракции располагают в ряд в порядке возрастания M_i , определяют интегральную массовую долю каждой фракции суммированием всех долей фракций, начиная с наименьшей по молекулярной массе фракции.

Результаты вычислений вносят в таблицу (Таблица 37).

Для проверки правильности проведенного фракционирования вычисляют величину:

$$[\eta] = \sum \omega_i \eta_i$$

Для всех фракций $\sum \omega_i \eta_i$ должна быть равна $[\eta]$ нефракционированного полимера. По разности между величиной $[\eta]$, вычисленной по уравнению, и значением $[\eta]$, найденным опытным путем, определяют потерю фракций полимера. Если вычисленное значение $[\eta]$ больше опытного, то потери определяются низкомолекулярными фракциями. Если вычисленное значение $[\eta]$ меньше опытного, то потери относят к высокомолекулярным фракциям.

Таблица 37. Определение интегральной массовой доли

<i>№ фракции</i>	<i>Масса фракции p_i, g</i>	<i>Массовая доля фракции ω_i</i>	<i>Интегральная массовая доля фракции $W_x = \sum \omega_i$</i>	<i>$[\eta]_i$</i>	<i>M_i</i>

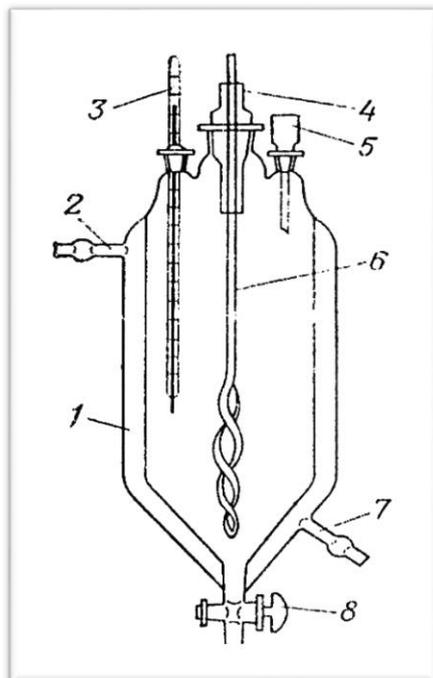


Рисунок 7. Прибор для фракционирования дробным осаждением:

- 1 – термостатирующая рубашка
- 2,7 – трубки
- 3 – термометр
- 4 – трубка со шлифом для мешалки
- 5 – воронка
- 6 – мешалка
- 8 – кран

г)Задание:

- Определить количество и молекулярную массу полимера для каждой фракции.
- Построить интегральную кривую молекулярно-массового распределения.

Лаб. работа 7.8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИМЕРА ПРИ ФРАКЦИОНИРОВАНИИ ДРОБНЫМ РАСТВОРЕНИЕМ

а)Цель работы:

Провести фракционирование полимера, определить количество и молекулярную массу полимера для каждой фракции и построить интегральную кривую молекулярно-массового распределения.

б)Образцы и реактивы:

- Образец — полистирол
- Растворитель — бензол (для криоскопии)
- Осадитель — метиловый спирт (хч)

с)Приборы и принадлежности:

- Прибор для фракционирования
- Термостат, кристаллизатор (15—20 см)
- Вакуум-эксикатор, водоструйный насос

- Стеклонасадка для ректификационной колонки (0,5 мм, число витков 1-2)
- Водяная баня
- Колбы Эрленмейера
- Колбы емкостью 200 см с широким горлом
- Цилиндр емкостью 100 см
- Чашки Петри
- Шпатель
- Часовое стекло

Фракционирование дробным растворением проводят в приборе, состоящем из двугорлой колбы 1 емкостью 500 см со шлифами. В одно горло колбы впаян стеклянный фильтр 2. Для отделения экстракта двугорлая колба 1 через раструб 3 соединяется со склянкой Бунзена 4 емкостью 250 см и водоструйным насосом (Рисунок 8).

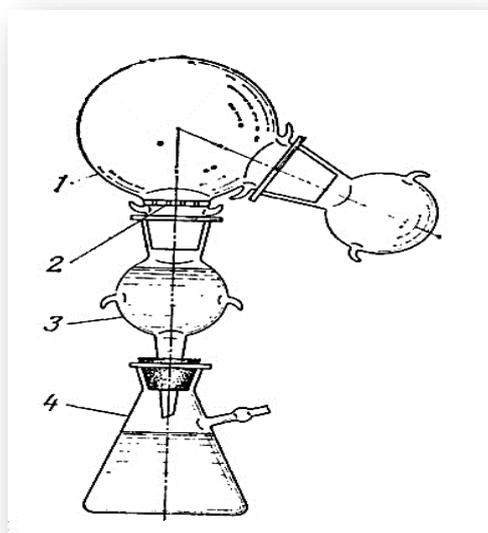


Рисунок 8. Прибор для фракционирования дробным растворением

1-Колба

2-Стеклянный фильтр

3-Раструб

4-Склянка

5-Склянка Бунзена

д)Методика работы:

Фракционирование осуществляют путем последовательного экстрагирования отдельных фракций из пленки полимера. Обработывая пленку каждый раз все более обогащенным растворителем (смесью растворителя с осадителем), получают фракции полимера с возрастающей молекулярной массой.

Предварительно наносят пленку полимера на подложку — стеклянную насадку. Для этого 60 см стеклянной насадки промывают бензолом, сушат, взвешивают, насыпают ровным слоем на дно кристаллизатора и заливают 1%-м раствором полистирола в бензоле (для приготовления раствора используют переосажденный и высушенный до постоянной массы полимер). После испарения растворителя под тягой насадку переносят во

взвешенную чашку Петри и сушат в вакуум-эксикаторе до постоянной массы при 50 °С.

Насадку с нанесенной на нее пленкой полимера помещают в колбу для фракционирования 1 и заливают 100 см³ смеси бензола с метиловым спиртом, содержащей 20% бензола¹. Колбу для фракционирования закрывают колпачком, помещают в термостат с температурой 20±0,1°С и встряхивают вручную в течение 15 мин. После извлечения из термостата снимают колпачок с горловины колбы, имеющей фильтр, присоединяют через раструб к склянке Бунзена и с помощью водоструйного насоса отсасывают экстракт в склянку Бунзена.

В колбу для фракционирования с насадкой полимера наливают 100 см смеси бензола с метиловым спиртом, содержащей 25—30% (об.) бензола, и повторяют экстрагирование. При дальнейшем фракционировании постепенно увеличивают объемную долю бензола в смеси с метиловым спиртом до 100%. Для выделения последней, т. е. наиболее высокомолекулярной фракции, насадку с полимером заливают бензолом и выдерживают в течение 1 сут.

Для выделения фракций полимера растворы из склянки Бунзена переносят в широкогорлые колбы емкостью 200 см и упаривают под тягой в водяной бане при температуре не выше 70°С до объема 10—15 см. Упаренный раствор переносят в колбу Эрленмейера с притертым колпаком. Колбы, в которых проводилось упаривание, ополаскивают небольшим количеством бензола и присоединяют его к раствору в колбе Эрленмейера. Колбу Эрленмейера помещают в вакуум-сушильный шкаф и сушат до постоянной массы при 50°С. Затем определяют для каждой фракции массу p_i и средневязкостную молекулярную массу M_i . Результаты вносят в таблицу (Таблица 38).

Таблица 38. Массовые характеристики

<i>№ фракции</i>	<i>Масса фракции $p_i, г$</i>	<i>Молекулярная масса M_i</i>

Результаты фракционирования методом дробного растворения также вносят в таблицу (Таблица 39).

Таблица 39. Характеристики фракционированного метода.

<i>№ фракции</i>	<i>Состав смеси, %</i>		<i>Масса фракции $p_i, г$</i>	<i>Массовая доля фракции ω_i</i>	<i>Интегральная массовая доля фракции $W_x = \sum \omega_i$</i>	<i>$[\eta]_i$</i>	<i>M_i</i>	<i>$[\eta]_i \omega_i$</i>
	<i>Бензол</i>	<i>Метиловый спирт</i>						

¹ Пары бензола и метилового спирта ядовиты и легко воспламеняются. Работу проводить в вытяжном шкафу в отсутствие огня!

e)Задание:

- определить количество и молекулярную массу полимера для каждой фракции,
- построить интегральную кривую молекулярно-массового распределения.

VIII. РАСТВОРЫ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Полиэлектrolит — это полимерное соединение, имеющее в своем составе специфические функциональные группы, которые влияют на внутри- и межмолекулярные связи и способны в определенных условиях ионизироваться, в результате чего за счет энергии электростатического взаимодействия изменяется общая свободная энергия системы.

При растворении полиэлектролита в ионизирующем растворителе происходит диссоциация ионогенных групп с образованием заряженных полиионов. Конформация полииона будет определяться величиной и распределением зарядов вдоль макромолекулярной цепи, то есть являться функцией степени ионизации. Однако необходимо иметь в виду, что конформационное состояние и электрохимические свойства неразрывно связаны друг с другом. Как конформация макромолекулы определяет электрохимические свойства раствора, так, в свою очередь, и ионизация приводит к определенному конформационному состоянию. Возникающий на отдельных участках цепи заряд вследствие ионизации и дальнейшей диссоциации полиэлектролита в растворе приводит к электростатическому взаимодействию внутри макромолекулярного клубка, что вызывает явление полиэлектролитного набухания. Электростатическое отталкивание одноименно заряженных звеньев цепи приводит к разворачиванию клубков и увеличению их размеров, тогда как в результате теплового движения полимерная цепь стремится свернуться. Меняя степень диссоциации, можно легко изменить форму макромолекулы полиэлектролита в растворе. Полиэлектролиты своеобразным образом сочетают некоторые важнейшие свойства неионогенных полимеров и низкомолекулярных электролитов. Так, растворы полиэлектролитов, как и растворы других полимеров, обладают аномально высокой вязкостью и, подобно растворам простых полиэлектролитов, хорошо проводят электрический ток. В то же время и гидродинамическое поведение, и электрохимические свойства полиэлектролитов в растворах характеризуются рядом особенностей, отличающих их как от растворов незаряженных полимеров, так и от растворов низкомолекулярных электролитов.

Все специфические свойства полиэлектролитов проявляются лишь в условиях, в которых их макромолекулы несут локально не скомпенсированные заряды. Эти свойства в основном определяются взаимодействием заряженных групп полиионов между собой и с окружающими их низкомолекулярными противоионами.

Поэтому наибольший интерес представляют водные растворы полиэлектролитов, в которых происходит электролитическая диссоциация

соответствующих функциональных групп, входящих в состав звеньев молекулярных цепей.

Возрастание приведённой вязкости при разбавлении раствора полиэлектролита вызвано т.н. полиэлектролитным набуханием, т.е. увеличением объёма и соответственно линейных размеров макромолекулярных клубков из-за увеличения электростатического отталкивания одноимённо заряженных звеньев цепи. При разбавлении раствора полиэлектролита ионная сила раствора, создаваемая самим полиэлектролитом, уменьшается. По мере разбавления всё большее число компенсирующих низкомолекулярных противоионов уходит из объёма заряженного макромолекулярного клубка, образуя вокруг него диффузный слой, расширяющийся с разбавлением. Эффективный заряд макромолекул соответственно возрастает, что и приводит к дополнительному набуханию макромолекулярных клубков. Следует отметить, что удельная вязкость раствора полиэлектролита при разбавлении уменьшается. Возрастает именно приведённая вязкость, которая, как и характеристическая вязкость, пропорциональна эффективному объёму, занимаемому полиионом в растворе.

Лаб. работа 8.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННОЙ ЁМКОСТИ ИОНИТА

а)Цель работы:

Определение статической обменной емкости (СОЕ) ионита.

б)Реактивы:

- Катиониты КУ-1, КУ-2
- Водные растворы 2 н NaCl
- 0,1 н NaOH
- Аниониты АВ-16, АВ-17
- 0,1 н HCl

с)Приборы и посуда:

- Лабораторный рН-метр
- Термостатированная ячейка для титрования
- Секундомер
- Плоскодонная колба на 50 мл
- Бюретка на 20 мл - 2 шт.
- Магнитная мешалка
- Аналитические весы
- Резиновая груша
- Цилиндр на 25 мл

д)Методика работы:

Навеску 0,5 – 0,6 г воздушно-сухой смолы (катионит в Н-форме, анионит ОН-форме) заливают 40 мл 2 н раствором NaCl и выдерживают при перемешивании 40 - 60 мин. Вытесненные ионы оттитровывают, добавляя по каплям с интервалом 3-4 мин. - в случае катионита – 0,1 н. раствор NaOH, в случае анионита – 0,1 н. раствор HCl. Измерение рН

раствора производят с помощью рН-метра. После окончания титрования раствор следует выдерживать около 30 мин. Количество щелочи или кислоты, пошедшие на титрование (в мг-экв), отнесенные к массе сухого ионита, характеризуют полную обменную емкость ионита. Результат оформить в виде таблицы (Таблица 40).

Таблица 40. Результаты полной обменной емкости ионита

<i>Марка смолы</i>	<i>Навеска воздушно-сухой смолы, г</i>	<i>Влажность смолы, %</i>	<i>Навеска безводной смолы, г</i>	<i>К-во 0,1н NaOH (0,1 н HCl), израсходованное на титрование, мл и мг-экв.</i>	<i>Обменная емкость смолы, мг-экв/г</i>

е)Задание:

- Сравнить обменную емкость каждой марки смолы и по данным сделать выводы.

Лаб. работа 8.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ТОЧКИ ПОЛИАМФОЛИТА (ЖЕЛАТИНА)

а)Цель работы:

Изучение свойств полиамфолита при определении изоэлектрической точки желатина.

б)Оборудование:

- Универсальный иономер ЭВ-74
- Вискозиметр
- Груша резиновая
- Цилиндр мерный на 25 мл
- Термостат
- Секундомер
- Колба плоскодонная на 100 мл
- Стаканчики на 50 мл - 6 шт

с)Реактивы:

- Желатин
- Раствор HCl в воде (0,03 н)
- Раствор NaOH в воде (0,02 н)

д)Ход работы:

Изоэлектрическую точку желатина определяют по изменению вязкости раствора при титровании его кислотой и щелочью. Готовят 50 мл 1% раствора желатина в воде, растворяя при перемешивании при температуре не выше 40°C. Отбирают 30 мл этого раствора, помещают в термостатированную ячейку для титрования и титруют 0,03н HCl из бюретки.

Одновременно измеряют вязкость раствора с помощью вискозиметра (3-4 раза для каждого раствора) в виде капиллярной трубки, соединенной с измерительным шариком. Раствор засасывается грушей из ячейки в вискозиметр выше верхней метки над измерительным шариком. При измерении времени истечения конец вискозиметра находится над уровнем жидкости в ячейке.

Отсчет величины рН производят через каждые 0,2 мл добавленной кислоты до рН = 4, затем через 0,5 мл кислоты до рН = 3 и через 1 мл кислоты до рН=2.

Вязкость определяют для исходного раствора и вблизи значений рН: 4,75; 4,5; 4,25; 4,0; 3,5; 3,0; 2,5; 2,1. По окончании титрования электроды промывают дистиллированной водой, тщательно моют горячей водой вискозиметр и определяют продолжительность истечения дистиллированной воды при 40°С.

Другую порцию раствора желатина (20 мл) титруют 0,02 н NaOH. Отсчет величины рН производят через каждые 0,2 мл щелочи до рН = 8, через каждые 0,5 мл до рН=9. и через каждые 1мл щелочи до рН = 10.

Таблица 41. Результаты определения вязкости при различных рН

<i>Количество добавленной кислоты, мл</i>	<i>рН</i>	<i>t (продолжительность истечения р-ра), с</i>	<i>$\eta_{\text{омн}}=t/t^0$</i>	<i>$\eta_{\text{уд}}=(t-t^0)/t^0$</i>

Вязкость измеряют для исходного раствора и вблизи следующих значений рН: 6,0; 7,0; 8,0; 9,0; 10. Результаты записывают в две таблицы (Таблица 42). Определяют продолжительность истечения растворителя t^0 .

Таблица 42. Результаты определения вязкости при различных значениях рН

<i>Количество добавленной щелочи, мл</i>	<i>рН</i>	<i>t (продолжительность истечения раствора), сек</i>	<i>$\eta_{\text{омн}}=t/t^0$</i>	<i>$\eta_{\text{уд}}=(t-t^0)/t^0$</i>

е)Задание:

- Построить кривую потенциометрического титрования раствора желатина, откладывая
 - о оси ординат рН раствора,
 - по оси абсцисс количество кислоты или щелочи,
- соответственно влево или вправо от некоторой точки, принятой за нуль, выбранной посередине оси абсцисс.
- Построить кривую зависимости удельной вязкости от рН раствора. Отметить изоэлектрическую точку желатина.

Лаб. работа 8.3. ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА В ВОДНЫХ И СОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ

а) Цель работы:

Нахождение условий изоионного разбавления раствора частично нейтрализованной полиакриловой кислоты, определение характеристической вязкости раствора и степени связывания противоионов макроионами.

б) Реактивы:

- Водный раствор частично нейтрализованной полиакриловой кислоты (ПАК): 0,1 г/дл и степени нейтрализации 0.5;
- Водные растворы NaCl конц.: 0.00125 М, 0.0025 М, 0.005 М.

в) Приборы и посуда:

- Термостат
- Секундомер
- Цилиндры мерные на 10 мл (2шт.)
- Цифровая пипетка
- Вискозиметр Убеллоде
- Груша резиновая
- Промывалка с дистиллированной водой
- Стакан для слива

г) Порядок работы:

На 8 мл воды измеряем продолжительность истечения t^0 . Затем помещаем в вискозиметр 8 мл исходного раствора полиэлектролита и измеряем t истечения растворов разных концентраций, выполняя разбавления раствора последовательным добавлением 8 мл, 8 мл и 16 мл дистиллированной воды. Затем берём раствор полиэлектролита исходной концентрации ПАК-На 0.1 г/дл, $\alpha=0.5$ и проводят 2-е серии разбавлений этого раствора, используя в качестве растворителей растворы NaCl концентраций C_1 , C_2 , и C_3 (0.005-0.00125 М).

8мл ПАК помещают в чистый вискозиметр, измеряют продолжительность истечения этого раствора, затем разбавляют его раствором соли C_1 , добавляя последовательно 4 мл, 8 мл, 8 мл раствора соли и измеряем t истечения растворов.

Результаты вносят в таблицы (Таблица 43, Таблица 44).

Таблица 43. Гидродинамические характеристики водного раствора полиэлектролита. Температура: 25°C; продолжительность истечения чистого растворителя: $t_0=34.8$ с.

<i>Растворы</i>	<i>$C_{ПАК}$, г/дл</i>	<i>t, сек</i>	<i>$\eta_{омн}=t/t^0$</i>	<i>$\eta_{уд}=(t-t^0)/t^0$</i>	<i>$\eta_{уд}=\eta_{уд}/C$</i>
1. ПАК	10	87.7	2.52	1.52	0.152
2. ПАК+8мл H ₂ O	5	72.5	2.08	1.08	0.216

3. ПАК+8мл H ₂ O	3.3	65.1	1.87	0.87	0.261
4. ПАК+16мл H ₂ O	2	57.3	1.65	0.65	0.325
5. ПАК+4мл NaOH 0,0025M	6.67	65.6	1.89	0.89	0.133
6. ПАК+8мл NaOH 0,0025M	4	50.4	1.45	0.45	0.133
7. ПАК+8мл NaOH 0,0025M	2.86	44.8	1.29	0.29	0.101

Таблица 44. Гидродинамические характеристики солевого раствора полиэлектролита. Продолжительность истечения растворителя: $t_0 = 35.5$ сек.

<i>Растворы</i>	<i>$C_{\text{ПАК}}$, г/дл</i>	<i>t, сек</i>	<i>$\eta_{\text{ому}}=t/t^0$</i>	<i>$\eta_{\text{в0}}=(t-t^0)/t^0$</i>	<i>$\eta_{\text{в0}}=\eta_{\text{в0}}/C$</i>
1. ПАК	10	88.5	2.49	1.49	0.149
2. ПАК+4мл NaCl 0,00125M	6.67	70.2	1.98	0.98	0.147
3. ПАК+8мл NaCl 0,00125M	4	54.5	1.54	0.54	0.135
4. ПАК+8мл NaCl 0,00125M	2.86	48	1.35	0.35	0.122
5. ПАК+4мл NaCl 0,005M	6.67	60.5	1.7	0.7	0.105
6. ПАК+8мл NaCl 0,005M	4	46.4	1.31	0.31	0.078
7. ПАК+8мл NaCl 0,005M	2.86	41.9	1.18	0.18	0.068

е)Задание:

- Измерить продолжительность истечения растворителей в первой и второй сериях разбавления.

IX. ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Многие полимеры не могут быть получены полимеризацией или поликонденсацией мономеров. В таком случае их получают, используя химические реакции природных и синтетических высокомолекулярных соединений, т.е. химической модификацией полимеров. К таким процессам относятся:

- получение поливинилового спирта из поливинилацетата,
- синтез простых и сложных эфиров целлюлозы путем взаимодействия целлюлозы с низкомолекулярными химическими соединениями,
- получение многих других полимеров.

По способности вступать в химические реакции высокомолекулярные соединения мало отличаются от низкомолекулярных соединений, хотя и проявляют некоторые особенности: низкие скорости реакций, трудность доведения реакций до конца, сложность, а иногда и полная невозможность разделения продуктов реакции, огромное влияние малых количеств примесей, многочисленные побочные реакции.

В реакциях химической модификации высокомолекулярных соединений выделяют следующие пути получения новых полимеров:

- 1) полимераналогичные превращения,
- 2) реакции внутримолекулярной и межмолекулярной циклизации,
- 3) реакция сшивания олигомерных молекул,
- 4) получение блок- и привитых сополимеров.

Полимераналогичные превращения – это реакция замены одних функциональных групп в полимерах другими, а также введение в молекулу новых функциональных групп (омыление поливинилацетата до поливинилового спирта, получение производных целлюлозы, получение ионообменных смол или полимерных красителей и т.д.).

В реакциях **циклизации** образуются полимеры лестничного или паркетного типа (циклизация полиакрилонитрила, получение поливинилацетатей и др.).

Сшивание олигомерных молекул используют для отверждения феноло-формальдегидных смол уротропином, для отверждения эпоксидных смол ди- и полиаминами или гликолями и для отверждения ненасыщенных полиэфирных смол по принципу окислительно-восстановительного инициирования.

Блок-сополимеры получают за счёт реакций концевых функциональных групп олигомерных молекул, инициированием полимеризации мономеров олигомерными инициаторами со свободной валентностью на конце цепи, а также используя «живые» полимеры.

Привитые сополимеры образуются при реакциях функциональных групп в мономерных звеньях полимеров, через передачу цепи на полимер, иницированием полимеризации мономеров макрорадикалами со свободной валентностью внутри цепи.

Лаб. работа 9.1. ЩЕЛОЧНОЙ ГИДРОЛИЗ СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ

а) Цель работы:

Щелочной гидролиз сополимера стирола с малеиновым ангидридом в растворителе.

б) Реактивы:

- Стирол перегнанный
- Пероксид бензоила
- Перекристаллизованный малеиновый ангидрид
- Сухой бензол или толуол
- Растворители: тетрагидрофуран, диоксан, диметилформальдегид, 0,1 н. раствор NaOH, 2 н раствор HCl

в) Приборы и посуда:

- Трехгорлая колба
- Мешалка
- Обратный холодильник
- Делительная воронка
- Воронка Бюхнера

г) Методика работы:

В реактор загружают 30 мл перегнанного бензола (или толуола), 1,04 г (0,001 моль) очищенного от ингибитора стирола и 0,99 г (0,01 моль) чистого малеинового ангидрида, добавляют 0,01 г (0,04 моль) пероксида бензоила.

Смесь перемешивают до получения прозрачного раствора. Содержимое колбы при перемешивании нагревают на кипящей водяной бане. Через 1 час смесь охлаждают, отделяют полимер и сушат в сушильном шкафу при 60 °С.

Выход ~1,9-2,0 г.

Сополимер растворяют в тетрагидрофуране, диоксане и диметилформамиде.

Омыление сополимера. Навеску 1 г сополимера и 2.5 мл 2 н раствора NaOH нагревают в круглодонной колбе. Полимер растворяется за несколько минут. Смесь сливают в 50 мл 2н HCl. Выпавший осадок

отфильтровывают на воронке Бюхнера. Если осадок отделяется плохо, добавляют 10 мл эфира и встряхивают в делительной воронке. Полимер отделяется в виде клейкой массы на границе раздела фаз, его отделяют и промывают охлажденной водой. Очистку полимера ведут переосаждением в бензоле из раствора в 5 мл тетрагидрофурана.

е) Задание:

- Определить скорость щелочного гидролиза полиакриламида в водных растворах при различных температурах
- Оценить энергию активации процесса гидролиза.

Лаб. работа 9.2. ИЗУЧЕНИЕ ГИДРОЛИЗА ПОЛИАКРИЛАМИДА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ ЩЕЛОЧИ И ПОЛИМЕРА

а) Цель работы:

Определить скорость гидролиза полиакриламида при различных концентрациях щелочи и полимера и рассчитать порядок реакции гидролиза по гидролизующему агенту и полимеру.

б) Реактивы:

- | | |
|---|---------------------------------|
| • 1% -й водный раствор полиакриламида | • Дистиллированная вода |
| • 0,05 и 5 М растворы гидроксида натрия | • 0.1 М раствор соляной кислоты |

с) Приборы и посуда:

- | | |
|--|-------------------------------------|
| • Прибор для проведения гидролиза полимеров | • Электромеханическая мешалка |
| • Шприц на 2 см ³ с длинной иглой | • Бюретка на 20 см ³ |
| • рН-метр со стеклянным и хлорсеребряным электродами | • Магнитная мешалка |
| • стакан емкостью 70 см ³ | • Термостат |
| • Бюксы емкостью 50 см ³ (8 шт) | • Микробюретка на 2 см ³ |
| • Мерная колба емкостью 50 см ³ | |

д) Порядок работы:

- Проведение щелочного гидролиза полиакриламида при различных концентрациях щелочи (концентрация полимера постоянна) и полимера (концентрация щелочи постоянна)
- Определение химического состава продуктов гидролиза в пробах реакционной смеси

- Определение порядка щелочного гидролиза полиакриламида по щелочи и полимеру

е) Методика работы:

В реакционный сосуд помещают 50 см³ 1% водного раствора полиакриламида и термостатируют при 50°С. После достижения в реакционной среде заданной температуры добавляют 2,5 см³ 5М раствора гидроксида натрия, принимая этот момент за начало процесса. Реакцию проводят при 50 °С в течение 2 ч, отбирая пробы (по 2 см³) для потенциометрического определения степени гидролиза полимера. Первую пробу отбирают через 5 мин после начала реакции, а последующие - через каждые 15 мин в течение первого часа и через 30 мин в течение второго часа. Аналогичные опыты проводят также при различных концентрациях гидролизующего агента. Для этого в 50 см³ 1% раствора полиакриламида в реакционном сосуде вводят по 1,5; 1,0; 0,5 см³ 5 М раствора гидроксида натрия. Результаты каждого опыта вносят в таблицу (Таблица 45).

Таблица 45. Результаты по изучению кинетики гидролиза ПАА

<i>№ п/п</i>	<i>Время отбора проб, мин</i>	<i>[NaOH] при гидролизе, моль/л</i>	<i>Количество добавленной щелочи, см³</i>	<i>Степень гидролиза, % (мол.)</i>

г) Обработка результатов:

На основании полученных данных строят на одном графике кинетические кривые изменения степени гидролиза полиакриламида для четырех опытов, проведенных при различных концентрациях гидролизующего агента. По тангенсу угла наклона касательной, проведенной к начальному участку кривой, с осью абсцисс определяют начальную скорость гидролиза v . Затем находят логарифмы v и концентрации гидроксида натрия. Результаты расчета для четырех опытов вносят в таблицу (Таблица 46).

Таблица 46. Обработка данных по кинетике гидролиза ПАА

<i>№ п/п</i>	<i>[NaOH], моль/л</i>	<i>lg [NaOH]</i>	<i>v, % (моль.)/мин</i>	<i>lg v</i>

На основании полученных данных строят график зависимости $\lg v - \lg [NaOH]$ и по тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс определяют порядок скорости гидролиза полиакриламида по гидроксиду натрия.

Для определения порядка концентрации гидроксида натрия и переменной концентрации полимера. Для этого разбавлением исходного 1% раствора полиакриламида дистиллированной водой приготавливают

по 50 см³ 0,75, 0,5 и 0,25%-е растворы полимера, тщательно перемешивают магнитной мешалкой и добавляют в каждый раствор по 2,5 см³ 5 М раствора гидроксида натрия. Полученные результаты вносят в таблицу (Таблица 47).

Таблица 47. Определение порядка реакции гидролиза по полимеру

<i>№ п/п</i>	<i>Время отбора проб. мин</i>	<i>[ПАА] при гидролизе, моль л</i>	<i>Кол-во добав. щелочи см³</i>	<i>Степень гидролиза % (моль)</i>

На основании полученных данных строят на одном графике кинетические кривые изменения степени гидролиза полимера при четырех различных концентрациях полимера. По каждой кинетической кривой определяют начальную скорость гидролиза, проводят логарифмирование и полученные данные вносят в таблицу (Таблица 48).

Таблица 48. Расчет порядка реакции гидролиза по полимеру

<i>№ п/п</i>	<i>[ПАА]. Моль/л</i>	<i>lg [ПАА]</i>	<i>v, % (моль)/мин</i>	<i>lg v</i>

Порядок реакции по полиакриламиду находят из зависимости $\lg v - \lg [ПАА]$ по тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс.

г) Задание:

- Объяснить влияние концентрации полимера и гидролизующего агента на реакцию гидролиза полиакриламида.

Лаб. работа 9.3. ЩЕЛОЧНОЙ ГИДРОЛИЗ ПОЛИАКРИЛАМИДА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

а) Цель работы:

Определить скорость щелочного гидролиза полиакриламида в водных растворах при различных температурах и оценить энергию активации процесса гидролиза.

б) Реактивы:

- 1%-ный водный раствор полиакриламида
- Дистиллированная вода
- 0,05 и 5 М растворы гидроксида натрия
- 0,1 М раствор соляной кислоты

с) Приборы и посуда:

- Прибор для проведения гидролиза полимеров

- Электромеханическая мешалка
- Термостат
- Секундомер
- Шприц на 2 см³ с длинной иглой
- рН-метр со стеклянным и хлорсеребряным электродами
- Магнитная мешалка
- Бюретка на 20 см³
- стакан емкостью 70 см³
- Бюксы емкостью 50 см³ (8 шт)
- Микробюретка на 2 см³
- Мерный цилиндр емкостью 50 см³

d) Порядок работы:

- Проведение щелочного гидролиза полиакриламида в водных растворах при различных температурах
- Определение степени гидролиза полимера в пробах реакционной смеси
- Определение энергии активации процесса гидролиза

e) Методика работы:

В реакционный сосуд помещают 50 см³ 1%-го водного раствора полиакриламида и термостатируют при перемешивании при 50 °С. После достижения в реакционной среде заданной температуры добавляют 2,5 см³ 5М раствора гидроксида натрия, принимая этот момент за начало процесса. Реакцию проводят при 50°С в течение 2 ч, периодически отбирая с помощью шприца пробы реакционной смеси (по 2 см³) для потенциометрического анализа. Первую пробу отбирают через 5 мин начала реакции, а последующие – через 15 мин в течение первого часа и через 30 мин в течение второго часа.

Аналогичные опыты проводят также при температурах 40, 60 и 70°С. Результаты измерений вносят в таблицу (Таблица 49).

Таблица 49. Результаты опыта

<i>№ п/п</i>	<i>Время отбора проб, мин</i>	<i>Температура опыта, °С</i>	<i>Количество добавленной щелочи, см³</i>	<i>Степень гидролиз. % (моль)</i>

f) Обработка результатов:

На основании полученных данных строят на одном графике кинетические кривые изменения степени гидролиза полиакриламида при четырех температурах. По тангенсу угла наклона касательной, проведенной к начальному участку кривой, с осью абсцисс определяют

начальную скорость гидролиза v . Полученные данные вносят в таблицу (Таблица 50).

Таблица 50. Результаты опыта

<i>№ п/п</i>	<i>Температура. К</i>	<i>v, % (моль.)/мин</i>	<i>lg v</i>	<i>E, кДж/моль</i>

По данным таблицы строят график в координатах $\lg v - 1/T$ и по тангенсу угла наклона полученной прямой оси абсцисс определяют эффективную энергию активации E процесса щелочного гидролиза полиакриламида $E = (4,57 \cdot \operatorname{tg} \alpha) \cdot 4,19$.

г) Задание:

- Объяснить влияние температуры на кинетику щелочного гидролиза полиакриламида.

Лаб. работа 9.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЛА АЦЕТИЛЬНЫХ ГРУПП В АЦЕТАТАХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

а) Цель работы:

Освоение методики определения числа ацетильных групп в ацетатах целлюлозы.

б) Реактивы:

- 0,1 н. Раствор серной кислоты
- Дистиллированная вода
- Ледяная уксусная кислота
- Серная кислота концентрированная
- Ацетон
- 1 н. гидроксид натрия
- Фенолфталеин
- Волокнистая целлюлоза
- Уксусный ангидрид
- Хлороформ
- Этиловый спирт

с) Приборы и посуда:

- Баночка с притертой пробкой вместимостью 20 см³
- Колба вместимостью 500 см³
- Бюретка
- Стаканы вместимостью 100 и 500 см³
- Пипетка
- Кристаллизатор

д) Методика выполнения работы:

В баночку вместимостью 20 см³ с притертой пробкой помещают 0,1 г концентрированной серной и 5 см³ ледяной уксусной кислоты. Смесь перемешивают, охлаждают, вносят в нее 1 г волокнистой целлюлозы и тщательно перемешивают (волокно должно быть равномерно смочено

жидкостью). Затем баночку охлаждают до температуры 5-6 °С и по каплям добавляют 4 см³ уксусного ангидрида, все время перемешивая и не допуская разогревания смеси. По окончании прибавления баночку закрывают и продолжают охлаждать в течение 30 мин, а затем оставляют ее на 1-2 ч при комнатной температуре.

После этого переносят на водяную баню при температуре 30-35°С. Реакционная масса постепенно приобретает вязкую консистенцию становится прозрачной. Когда же она примет вид прозрачного сиропа и в пробе не будет обрывков волокна (под микроскопом), реакцию считают законченной.

Далее из раствора высаживают ацетат целлюлозы. Для этого густую массу разбавляют 20-25 см³ ледяной уксусной кислоты, тщательно перемешивают и добавляют к ней раствор уксуснокислого натрия (0,5 г соли в 5 см³ воды) для связывания серной кислоты.

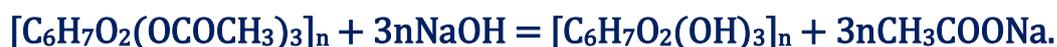
Далее смесь струей выливают в стакан с 500 см³ дистиллированной воды при постоянном перемешивании.

Высаженный ацетат оставляют на несколько часов, после чего декантируют жидкость. Ацетат растирают в ступке, промывают до нейтральной реакции, сушат сначала на воздухе, а затем при температуре 50-60 °С, взвешивают и определяют выход первичного ацетата в процентах от взятой целлюлозы.

Вторичный ацетат получают путем омыления первичного до высаживания его из уксуснокислого раствора. К полученному первичному ацетату, находящемуся в растворе ледяной уксусной кислоты, добавляют при перемешивании и охлаждении по каплям 0,65 г смеси, состоящей из 1 г концентрированной серной кислоты и 7 г воды. Смесь оставляют при комнатной температуре на 3 суток, после чего высаживают так же, как и первичный ацетат. Выход сухого ацетата определяют в процентах от исходной целлюлозы.

Для образования пленки 0,2 г вторичного ацетата растворяют в 10 см³ ацетона, раствор выливают в кристаллизатор и, оставляя его на воздухе для улетучивания ацетона, получают пленку. Анализ ацетатов на содержание связанной уксусной кислоты. 0,5 г тщательно измельченного в тонкий порошок безводного ацетата смачивают 2 см³ спирта, ацетат при этом набухает. Затем добавляют 10 см³ 1 н. раствора гидроксида натрия и оставляют на 75 мин, периодически легко встряхивая. Затем смесь разбавляют 200 см³ дистиллированной воды и оттитровывают избыток щелочи сначала 1 н., а затем 0,1 н. серной кислотой (в присутствии фенолфталеина).

Реакция омыления триацетата протекает по уравнению



Определив количество гидроксида натрия, пошедшего на омыление взятой навески, пересчитывают его на количество уксусной кислоты (или ацетильных групп), связанной с ацетатом. Количество уксусной кислоты рассчитывают в процентах от взятой навески ацетата целлюлозы.

е) Задание:

- Написать структурную формулу целлюлозы.
- Описать применение ацетатов целлюлозы.

Лаб. работа 9.5. ЧАСТИЧНЫЙ ГИДРОЛИЗ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНОГО ВОЛОКНА «НИТРОН»

а) Цель работы:

Определение скорости гидролиза волокна «Нитрон» гидроксидом натрия.

б) Реактивы:

- | | |
|--------------------|--------------------------------|
| • Волокно «Нитрон» | • 1% и 0,1 н-ные растворы NaOH |
| • 0,1н раствор HCl | • Раствор фенолфталеина |

с) Приборы:

- | | |
|----------------------|-------------------------------|
| • Трехгорлая колба | • Электромеханическая мешалка |
| • Холодильник | • Термометр |
| • Бюретка | • Пипетка |
| • Химические стаканы | • Водяная баня |

д) Проведение работы:

Процесс щелочного гидролиза проводится в трехгорлой колбе объемом 250 мл, снабженной обратным холодильником, мешалкой и термометром. В трехгорлую колбу помещают 150 мл 1%-ного раствора NaOH и нагревают до 80⁰С на водяной бане. Затем в реакционный раствор помещают 5 точных (каждая навеска должна весить около 0,1 г) взвешенных навесок волокна «Нитрон» и, перемешивая, продолжают нагревать (t=80⁰С).

Для определения степени гидролиза через каждые 30 мин отбирают пробы волокна «Нитрон» с помощью пинцета.

Все образцы 3-4 раза промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции. После этого все пробы волокон высушивают, взвешивают и определяют статическую обменную емкость (СОЕ).

е) Для определения СОЕ

В коническую колбу объемом 100 мл помещают точную навеску гидролизованного волокна, приливают к нему из бюретки 20 мл 0,1Н НСl и оставляют на 1-2 часа, периодически взбалтывая смесь. Волокно отфильтровывают от жидкой фазы, отбирают пипеткой 10 мл фильтрата и титруют 0,1Н раствором едкого натра, добавив несколько капель индикатора.

Статическую обменную емкость СОЕ (в мг-экв/г) рассчитывают по формуле:

$$COE = \frac{20 * K_1 - \left(\frac{20}{V}\right) * K_2 * a}{10 * g}$$

где

- а – объем 0,1Н NaOH, израсходованного на титрования, мл
- K_1 – поправка на нормальность 0,1Н НСl;
- K_2 – поправка на нормальность 0,1Н NaOH;
- g – навеска анионита, г
- V – объем аликвоты, мл

На основе СОЕ определяют степень гидролиза γ (%) по формулам:

$$\gamma = \frac{COE_{\tau} - COE_0}{COE_{теор}} * 100\% = \frac{COE_{\tau} - COE_0}{13,9} * 100\%$$

здесь

- COE_0 – статическая обменная емкость исходного волокна
- COE_{τ} – статическая обменная емкость образца за время τ
- $COE_{теор}$ – теоретическая статическая обменная емкость (Для ПАК $COE_{теор} = 13,9$ мг-экв/г.)

Полученные результаты вносят в таблицу (Таблица 51)

Таблица 51. Данные по определению СОЕ гидролизованного волокна НИТРОН

<i>N ° образца</i>	<i>Продолжительность проведения гидролиза</i>	<i>Израсходованный раствор NaOH для титрования образца, мл.</i>	<i>Степень гидролиза, γ, %.</i>

На основе полученных результатов строят график зависимости степени гидролиза (γ) от продолжительности (τ) проведения гидролиза.

ф) Задание:

- Написать схему щелочного гидролиза полиакрилонитрила.

- Сделать соответствующие расчеты.

Лаб. работа 9.6. ПОЛУЧЕНИЕ АНИОНИТА НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНОГО ВОЛОКНА «НИТРОН»

а) Цель работы:

Синтез анионообменных волокнистых полимеров на основе полиакрилонитрила (нитрона).

б) Реактивы:

- Волокно нитрон
- Солянокислый гидроксилламин (ГА)
- 0,1 н растворы HCl и NaOH
- 1% спиртовой раствор фенолфталеина.

с) Оборудование:

- Специальные реакторы с водяной баней
- Термометр
- Стаканы
- Бюретки
- Аликвотные пипетки (10; 50 мл).

д) Проведение работы:

В специальный реактор помещают 3 г ГА, 1,46 г NaOH (или 2,04 г KOH) и добавляют 95 мл дистиллированной воды. Содержимое колбы нагревают до 90–95°C на водяной бане. Взвесив 0,5 г волокна нитрон, с помощью стеклянной палочки опускают в реакционную колбу. При этом продолжительность реакции составляет 0,15–0,5 ч. После окончания реакции волокно отделяют, промывают и определяют массу.

Для определения статической обменной емкости, в плоскодонную колбу емкостью 50 мл отвешивают на аналитических весах 0,2 г анионита в OH-форме. Приливают к нему из бюретки 50 мл 0,1 н HCl и оставляют на 3–4 часа, периодически взбалтывая смесь. Волокно отфильтровывают от жидкой фазы, отбирают пипеткой 10 мл фильтрата и титруют 0,1 н раствором едкого натра, добавив несколько капель индикатора.

Статическую обменную емкость COE (в мг-экв/г) рассчитывают по формуле:

$$COE = \frac{50 \cdot K_1 - \left(\frac{50}{V} \cdot K_2 \cdot a\right)}{10 \cdot g}$$

где

- a – объем 0,1 н NaOH, израсходованного при титровании, мл
- K₁ – поправка на нормальность 0,1 н HCl
- K₂ – поправка на нормальность 0,1 н NaOH

- g – навеска анионита, г.
- V – объем титранта, мл.

Привес (Δm) полученных образцов рассчитывают по уравнению:

$$\Delta m = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100\%$$

где

- m_1 – масса волокна до реакции, г.
- m_2 – масса волокна после реакции, г.

е) Задание:

- определить статическую обменную ёмкость.

Лаб. работа 9.7. ХИМ. ПРЕВРАЩЕНИЕ ПАН ВОЛОКНА «НИТРОН» ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ГИДРОКСИЛАМИНА

а) Цель работы:

Получение исходных анионообменных полимерных материалов на основе полиакрилонитрила под воздействием гидроксиламина.

б) Реактивы:

- Волокно «Нитрон»
- 0,1 н раствор HCl
- 1% спиртовой раствор фенолфталеина.
- Гидроксиламин (ГА)
- 0,1 н раствор NaOH

в) Оборудование:

- Специальные реакторы с водяной баней
- Термометр
- Стаканы
- Бюретки
- Аликвотные пипетки (10; 50 мл).

г) Проведение работы:

В специальный реактор помещают 3 г ГА, 1,46 г NaOH (или 2,04 г KOH) и добавляют 95 мл дистиллированной воды. Содержимое колбы нагревают до 90 – 95°C на водяной бане. Взвесив 0,5 г волокна нитрон, с помощью стеклянной палочки опускают в реакционную колбу. При этом продолжительность реакции составляет 0,15–0,5 ч. После окончания реакции волокно отделяют, промывают и определяют массу. Для определения статической обменной емкости, в плоскодонную колбу емкостью 50 мл отвешивают на аналитических весах 0,2 г анионита в OH-форме. Приливают к нему 50 мл 0,1н HCl и оставляют на 3–4 часа, периодически взбалтывая смесь. Волокно отфильтровывают от жидкой фазы, отбирают

пипеткой 10 мл фильтрата и титруют 0,1 н раствором едкого натра, добавив несколько капель индикатора.

Статическую обменную емкость COE (в мг-экв/г) рассчитывают по формуле:

$$COE = \frac{50 \cdot K_1 - \left(\frac{50}{V} \cdot K_2 \cdot a\right)}{10 \cdot g}$$

где

- а – объем 0,1 н NaOH, израсходованного при титровании, мл
- K_1 – поправка на нормальность 0,1 н HCl
- K_2 - поправка на нормальность 0,1 н NaOH
- g – навеска анионита, г.
- V – объем титранта, мл.

Привес (Δm) полученных образцов рассчитывают по уравнению:

$$\Delta m = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100\%$$

где

- m_1 – масса волокна до реакции, г.
- m_2 – масса волокна после реакции, г.

е)Задание:

- Написать уравнения реакций химического превращения полиакрилонитрильного волокна «Нитрон» под воздействием гидроксилamina.
- От каких факторов зависит степень превращения ПАН-волокна «Нитрон» под воздействием гидроксилamina?

Лаб. работа 9.8. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ ЩЕЛОЧНОЙ ГИДРОЛИЗ АКРИЛАМИДА И ПОЛИАКРИЛАМИДА

а)Цель работы:

Определить скорость щелочного гидролиза в водных растворах полимера и мономера.

б)Реактивы:

- | | |
|--------------------------------------|----------------------------------|
| • 1%-й водный раствор полиакриламида | • 1%-й водный раствор акриламида |
| • Дистиллированная вода | • 0,05 и 5 М растворы NaOH |
| • 0,1 М раствор соляной кислоты | |

с) Приборы и посуда:

• Прибор для проведения гидролиза	• Электромеханическая мешалка
• Термостат	• Секундомер
• Шприц на 2 см ³ , снабженный длинной иглой	• рН-метр со стеклянным и хлорсеребряным электродами
• Магнитная мешалка	• Бюретка на 20 см ³
• Стакан емкостью 70 см ³	• Микробюретка на 2 см ³
• Бюксы емкостью 50 см ³ (8 шт.)	• Мерный цилиндр на 50 см ³

д) Порядок работы:

- 1) Проведение щелочного гидролиза полиакриламида и акриламида в водных растворах.
- 2) Определение степени гидролиза полимера и мономера в пробах реакционной смеси.

е) Методика работы:

Процесс щелочного гидролиза проводят в приборе, показанном на рисунке (Рисунок 9). В реакционный сосуд емкостью 70 см³ наливают 50 см³ 1% водного раствора полиакриламида термостатируют при 50⁰С при перемешивании. По достижении заданной температуры в реакционной среде добавляют при перемешивании 2,5 см³ 5М раствора гидроксида натрия, принимая этот момент за начало процесса. Реакцию проводят при 50⁰С в течении 2 ч. Кинетику гидролиза контролируют потенциометрическим методом.

Для определения степени гидролиза полимера через 5 мин. после начала реакции отбирают с помощью шприца пробу (2 см³). Последующие пробы отбирают через каждые 15 мин в течение первого часа и через 30 мин. в течение второго часа. Для определения степени гидролиза полимера пробу реакционной смеси помещают в бюкс, содержащий 50 см³ дистиллированной воды и проводят потенциометрическое титрование на рН-метре.

г) Определение степени гидролиза:

На основании данных потенциометрического титрования определяют степень гидролиза полимера – содержание звеньев акрилата натрия (АН) в макромолекулах гидролизованного полиакриламида [в % (моль)]:

$$С. Г. = \frac{(V - V_0) \cdot 71 \cdot 0,001}{\frac{cV_1}{100} - (V - V_0) \cdot N \cdot 23 \cdot 0,001} \cdot 100$$

где

- V и V_0 – объемы раствора гидроксида натрия, пошедшего на титрование рабочей и контрольной проб, см³

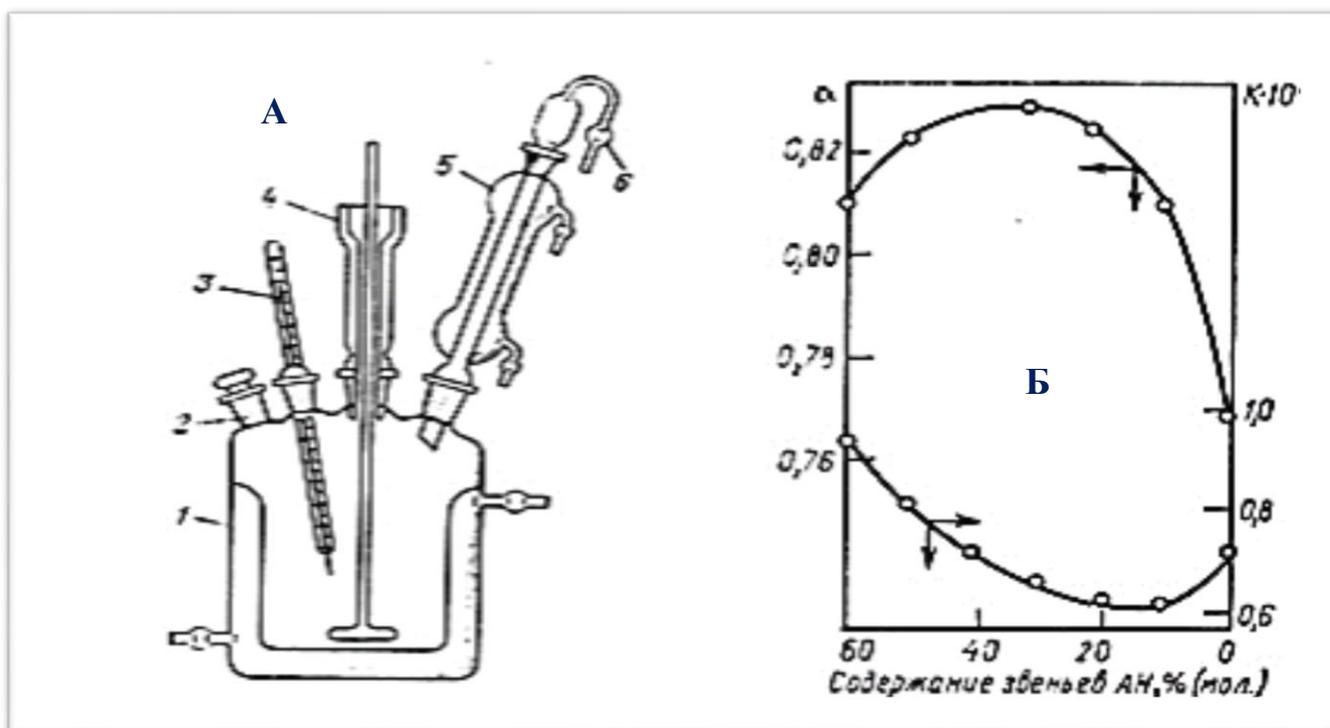


Рисунок 9. А) Прибор для проведения гидролиза; Б) Зависимость констант K и α в уравнении $[\eta]=KMa$ от степени гидролиза полиакриламида.

- 1 – реактор; 2 – пробоотборник; 3 – термометр; 4- мешалка с затвором; 5 – холодильник; 6 – хлоркальциевая трубка.

- N – концентрация раствора гидроксида натрия, моль/л
- c – концентрация полимера в пробе, г
- V_1 – объем отобранной пробы, см^3

Полученные данные вносят в таблицу (Таблица 52). На основании полученных данных на одном графике строят кинетические кривые гидролиза полиакриламида и акриламида.

Таблица 52. Степень гидролиза

<i>N°</i>	<i>Время отбора проб, мин.</i>	<i>Количество добавленной щелочи V, см^3</i>	<i>Степень гидролиза % (мол.)</i>

г)Задание:

- Написать схему реакции гидролиза полиакриламида.
- Сравнить кинетические кривые щелочного гидролиза полимера и его низкомолекулярного аналога.

Лаб. работа 9.9. АЛКОГОЛИЗ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА

а)Цель работы:

Получить поливиниловый спирт щелочным (или кислотным) алкоголизом поливинилацетата.

б)Реактивы:

- Поливинилацетат
- 20%-й спиртовой раствор NaOH
- Ацетон
- Этиловый спирт
- Серная кислота с $\rho=1,84 \text{ г/см}^3$
- Тетрахлорид углерода

с)Приборы и посуда:

- Трехгорлая колба емкостью 250 см^3
- Капельная воронка
- Водяная баня
- Слянка Бунзена
- Колба коническая емкостью 250 см^3
- Часовое стекло
- Обратный холодильник
- Термометр до 100°C
- Воронка Бюхнера
- Стаканы емкостью 500 см^3
- Шпатель
- Пробирки (6 шт.)

д)Порядок работы:

- Проведение щелочного (или кислотного) алкоголиза поливинилацетата
- Определение состава полученного сополимера по содержанию гидроксильных групп

- Определение растворимости исходного полимера и полученного сополимера

е) Методика работы:

Щелочной метод. В трехгорлую колбу емкостью 250 см³, снабженную мешалкой с глицериновым затвором, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 15 г поливинилацетата в 100 г этилового спирта и растворяют при перемешивании при 60–70⁰С. Полученный раствор охлаждают до 30–35⁰С и постоянно при интенсивном перемешивании добавляют 20%-й спиртовой раствор гидроксида натрия.

Количество щелочи рассчитывают в мольном отношении к поливинилацетату 1:5. По мере омыления поливинилацетата образующийся сополимер осаждается из раствора в виде геля. Продолжительность реакции 2–3 ч. Гелеобразный продукт разрушает интенсивным перемешиванием и добавлением 30 см³ холодного этилового спирта, в результате чего образуется порошкообразный продукт. После этого смесь нагревают до кипения и реакция омыления продолжают при кипении в течении 20–30 мин.

Полученный полимер отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают несколько раз небольшими порциями ацетона или этилового спирта до нейтральной реакции по индикатору, отфильтровывают и сушат в вакуум – сушильном шкафу при 50–60⁰С. Для более тщательной очистки отфильтрованный полимер растворяют в горячей дистиллированной воде (60–70⁰С) и осаждают при перемешивании в 5-7 кратный (по объему) избыток ацетона или этилового спирта. Осажденный полимер отфильтровывают и сушат до постоянной массы в вакуум–сушильном шкафу.

Кислотный метод. В трехгорлую реакционную колбу, снабженную мешалкой с глицериновым затвором, обратным холодильником и термометром помещают 10 г поливинилацетата в 100 г этилового спирта и растворяют при перемешивании при 60–70⁰С. После полного растворения полимера раствора охлаждают до 30⁰С и при перемешивании в колбу вводят из капельной воронки 5,5 г серной кислоты, предварительно разбавленной 15 см³ этилового спирта. Затем колбу нагревают при интенсивном перемешивании смеси на кипящей водяной бане в течение 4–5 ч. По окончании реакции содержимое колбы охлаждают. Выпавший в процессе омыления полимер отфильтровывают и обрабатывают по методике, описанный выше для щелочного омыления.

Далее определяют выход полимера, а затем – растворимость исходного поливинилацетата и полученного полимера в ацетоне, воде и тетрахлориде углерода. Для определения растворимости небольшое количество полимера (0,1–0,2 г) помещают в пробирке и добавляют в каждую пробирку соответствующий растворитель (по 3–5 см³). Затем в течение

0,5–1 ч наблюдают за изменениями, происходящими с полимерами. Результаты сводят в таблицу (Таблица 53).

На основании анализа содержания гидроксильных групп в полученном полимере рассчитывают состав сополимера.

Таблица 53. Растворимость полимера в различных средах

<i>Полимер</i>	<i>Вода</i>	<i>Ацетон</i>	<i>Тетрахлорид углерода</i>

f) Определение содержания гидроксильных групп и гидроксильного числа:

Метод основан на способности гидроксилсодержащих соединений взаимодействовать с уксусным ангидридом с образованием сложного эфира:



Для ацетилирования применяют смесь уксусного ангидрида и пиридина. Пиридин связывает выделяющуюся уксусную кислоту с образованием соли, которая разлагается при добавлении воды: выделившуюся уксусную кислоту оттитровывают щелочью.

В колбу помещают 0,2–0,5 г измельченного и высушенного гидроксилсодержащего соединения, взвешенного с точностью до 0,0002 г, добавляют пипеткой 20 см³ ацилирующей смеси, присоединяют колбу к воздушному холодильнику, закрытому сверху пробкой с хлоркальциевой трубкой, и нагревают на кипящей водяной бане в течение 1–2 ч.

После охлаждения в колбу через верх холодильника добавляют 50 см³ дистиллированной воды и смесь выдерживают при комнатной температуре 2–3 ч или нагревают на водяной бане 10 мин.

Охлажденную смесь титруют щелочью в присутствии фенолфталеина до появления розовой окраски. По результатам анализа двух проб принимают среднее значение. Параллельно проводят контрольный опыт.

Содержание гидроксильных групп X (в %) рассчитывают по формуле

$$X = (V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,0085 \cdot 100 / g$$

где

- V_1 и V_2 – объем 0,5 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование контрольной и анализируемой пробы соответственно, см³;
- F – поправочный коэффициент 0,5 н. раствора NaOH; 0,0085 – количество OH – групп, соответствующее 1 см³ точно 0,5 н. раствора NaOH, г;
- g – навеска, г.

Гидроксильное число условно выражают количеством мг KOH, необходимым для нейтрализации ангидрида, прореагировавшего с гидроксильными группами, которые содержатся в 1 г вещества.

Для определения гидроксильного числа полиэфир ацетируют по методике, описанной выше. Навеска гидроксилсодержащего полимера обычно составляет 1–2 г. Нагревание проводят при 60°C в течение 2 ч.

Гидроксильное число (Г. Ч., мг КОН/г) рассчитывают по формуле

$$\text{Г. Ч.} = (V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,028 \cdot 100 / g$$

где

- V_1 и V_2 – объем 0,5 н. раствора КОН, израсходованного на титрование контрольной пробы и анализируемой пробы соответственно, см³;
- F – поправочный коэффициент 0,5 н. раствора КОН; 0,028 – титр 0,5 н. раствора КОН, г/см³;
- g – навеска, г.

г) Задание:

- Написать схему реакции образования поливинилового спирта
- Охарактеризовать состав образующего сополимера
- Сравнить растворимость исходного и полученного полимера.

Лаб. работа 9.10. ЭТЕРИФИКАЦИЯ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА УКСУСНЫМ АНГИДРИДОМ

а) Цель работы:

Получить поливинилацетат этерификацией поливинилового спирта уксусным ангидридом.

б) Реактивы:

- | | |
|-----------------------------|------------------------------------|
| • Поливиниловый спирт | • Уксусный ангидрид |
| • Ацетат натрия (безводный) | • 0,5 н. Раствор гидроксида натрия |
| • Фенолфталеин | • 0,5 н. Раствор соляной кислоты |

с) Приборы и посуда:

- | | |
|---|--|
| • Круглодонная колба емкостью 100 см ³ | • Обратный холодильник |
| • Стакан емкостью 2000 см ³ | • Стеклянная палочка |
| • Колба Бунзена | • Воронка Бюхнера |
| • Чашка Петри | • Стаканы емкостью 100 см ³ |
| • Водяная баня | • Шпатель |
| • Часовое стекло | • Электроплитка |

д) Порядок работы:

- Проведение реакции этерификации поливинилового спирта уксусным ангидридом

- Определение состава полученного сополимера по содержанию ацетатных групп
- Определение растворимости поливинилового спирта и полученного сополимера.

е) Методика работы:

В круглодонную колбу емкостью 100 см³, снабженную обратным холодильником, помещают 4,5 г поливинилового спирта, 60 г уксусного ангидрида, 4,5 г ацетата натрия и нагревают в течение 1,5-2 ч на водяной бане, а затем на электрической плитке до полного растворения полимера.

Полученный раствор тонкой струей при непрерывном перемешивании вливают в большой стакан (объемом 2000 см³), наполненный на $\frac{3}{4}$ горячей водой. Раствор приливают порциями по 5-10 см³. Осажденный полимер переносят в чашку Петри.

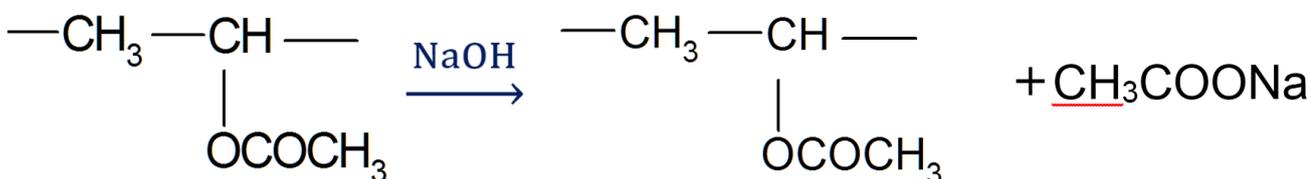
Затем меняют горячую воду в стакане и выделяют следующие порции полимера описанным способом. Осажденный полимер промывают водой на воронке Бюхнера до нейтральной реакции промывных вод по метиловому оранжевому. Для полного удаления уксусной кислоты промытый полимер растворяют в небольшом количестве ацетона и осаждают его горячей водой вышеописанным способом.

Полученный полимер размельчают и сушат в сушильном шкафу при 50-60°C.

Далее определяют растворимость исходного поливинилового спирта и полученного сополимера и содержание ацетатных групп в сополимере.

ф) Определение содержания ацетатных групп:

Метод основан на щелочном омылении ацетатных групп в полимере с последующим титрованием избытка щелочи соляной кислотой:



г) Ход определения:

В круглодонную колбу помещают 0,3-2 г (в зависимости от содержания ацетатных групп) измельченного и высушенного поливинилацетата, взвешенного с точностью до 0,0002 г, и приливают из бюретки 50 см³ 0,5н. раствора NaOH. К колбе присоединяют холодильник, закрытый сверху пробкой с хлоркальциевой трубкой, и нагревают на кипящей водяной или песчаной бане в течение 5-6 ч. После охлаждения содержимое колбы

титруют в присутствии фенолфталеина 0,5 н. раствором соляной кислоты до исчезновения розовой окраски. Параллельно проводят контрольный опыт. По результатам анализа двух проб принимают среднее значение.

h)Обработка результатов:

Содержание ацетатных групп X (в %) находят по формуле:

$$X_1 = (V_1 - V_2) f \cdot 0,0295 \cdot 100/g$$

где

- V_1 и V_2 – объем 0,5н. раствора соляной кислоты, израсходованного на титрование соответственного контрольной и анализируемой проб, см³
- f – поправочный коэффициент 0,5 н раствора соляной кислоты
- 0,0295 – количество ацетатных групп, соответствующее 1 см³ 0,5 н. раствора соляной кислоты, г
- g – навеска сополимера, г.

По результатам анализа рассчитывают содержание в сополимере винилацетатных звеньев X_1 (в %) по формуле

$$X_1 = (V_1 - V_2) f \cdot 0,043 \cdot 100/g$$

где

- 0,043 – количество винилацетата, соответствующее 1 см³ точно 0,5 н. раствора соляной кислоты, г.

Степень этерификации a (в %) рассчитывают по формуле

$$a = (\Delta m_{\text{эксп}}/\Delta m_{\text{теор}}) \cdot 100$$

где

- $\Delta m_{\text{эксп}}$ изменение массы полимера в результате этерификации, определенное опытным путем;
- $\Delta m_{\text{теор}}$ – изменение массы полимера при условии полного превращения.

i)Задание:

- Написать схему реакции этерификации поливинилового спирта уксусным ангидридом
- Сравнить растворимость исходного поливинилового спирта и полученного сополимера.

Лаб. работа 9.11. АЦЕТИЛИРОВАНИЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА ФОРМАЛЬДЕГИДОМ

а)Цель работы:

Получить поливинилформаль обработкой поливинилового спирта формальдегидом в спиртовом растворе.

б) Реактивы:

- поливиниловый спирт
- серная кислота
- 10%-й раствор хлорида бария
- 0,5н. раствор гидроксида натрия
- этиловый спирт
- 37%-й раствор формальдегида
- 1н. раствор солянокислого гидроксиламина
- бромфеноловый спирт.

с) Методика работы:

В реакционную колбу помещают 45г этилового спирта, 37%-й раствор формальдегида (его кол-во должно соответствовать содержанию 4.1 г формальдегида), катализатор – 0,15 г серной кислоты и при перемешивании добавляют 10 г поливинилового спирта.

Суспензию перемешивают в течении нескольких минут, после чего постепенно нагревают на водяной бане до 70-75° С до образования прозрачного раствора.

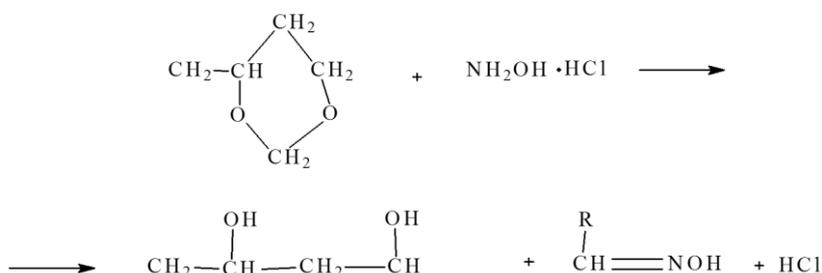
После охлаждения полученный поливинилформаль осаждают при перемешивании в воду и тщательно промывают до отсутствия сульфат-ионов (проба с BaCl₂). Сополимер сушат при температуре 40-75° С в вакуум-сушильном шкафу и определяют его массу. Затем определяют растворимость исходного поливинилового спирта и полученного сополимера в воде, ацетоне, этиловом спирте и тетрахлориде углерода. Полученные данные вносят в таблицу (Таблица 54).

Таблица 54. Результаты по синтезу поливинилформалия

№	Температура, К	Масса, г	Выход, %	
			г	% от теоретического
1.				
2.				

д) Определение ацетальных групп:

Метод основан на взаимодействии солянокислого гидроксиламина и ацеталей с последующим титрованием выделяющейся соляной кислоты щелочью. По количеству расходуемой щелочи рассчитывают содержание



ацетальных групп или винилацетальных звеньев:

е)Ход определения:

Навеску (1,5-2,0 г) измельченного и высушенного поливинилацетата, взвешенного с точностью до 0,0002г, помещают в круглодонную колбу, приливают 50 см³ этилового спирта и нагревают на водяной бане с обратным холодильником до растворения или сильного набухания полимера. Оптимальное соотношение спирта и воды подбирают опытным путем. Затем добавляют 25 см³ 1н. раствора (спиртового или водного) солянокислого гидроксиламина и смесь нагревают с обратным холодильником при лёгком кипении 1-1,5 часа. Для растворения осадка поливинилового спирта в колбу через вверх холодильника наливают около 100 см³ воды. Содержимое колбы перемешивают и снова нагревают до растворения поливинилового спирта (10-15 мин). Раствор охлаждают и титруют 0,5н. раствором гидроксида натрия в присутствии 4-5 капель бромфенолового синего до перехода желтой окраски в серую. Параллельно ставят контрольный опыт.

Анализируют две навески. Из двух результатов принимают среднее значение. Предварительно определяют кислотное число поливинилацетата и вносят соответствующие поправки.

ж)Обработка результатов:

По результатам анализа рассчитывают содержание ацетальных групп [-O-CHR-O] X (в %) по формуле:

$$X = \frac{(V_2 - V_1 - V_3)fK * 100}{g}$$

где

- V_1 - объем этилового спирта
- V_2 - объем (спиртового или водного) солянокислого гидроксиламина
- V_3 - объем воды
- K – количество ацетальных групп
- f – поправочный коэффициент 0,5 н. раствора гидроксида натрия.
- g - масса навески

Содержание винилацетальных звеньев в сополимере (в%) находят по формуле:

$$X_1 = \frac{(V_2 - V_1 - V_3)fK_1 * 100}{g}$$

Расчет состава поливинилацеталей. В макромолекуле поливинилацеталей кроме винилацетальных звеньев содержатся звенья винилового спирта. Для расчета поливинилацеталей достаточно определить содержание звеньев двух типов, а содержание звеньев третьего типа найти по разности. При этом следует учесть, что ацетальное звено связывает два элементарных звена цепи, поэтому при расчете числа молей

ацеталя приходящихся на одно элементарное звено, массовое содержание ацетальных звеньев следует разделить на половину молекулярной массы ацеталя.

Мольный состав поливинилацеталя рассчитывают по формулам:

$$M = 27 * 100 + m \frac{x}{2} + 17y + 59(100 - x - y) = 8600 + x \left(\frac{m}{2} - 59 \right) - 42y$$

$$A = \frac{\frac{m}{2} * x * 100}{M} \quad B = \frac{17y * 100}{M} \quad C = \frac{59(100 - x - y) * 100}{M}$$

где

- А, В, С - содержание в макромолекулах ацетальных, гидроксильных и ацетатных групп
- m-молекулярная масса ацетальной группы
- М-молекулярная масса цепи поливинилацеталя, состоящей из 100 элементарных звеньев.

г)Задание:

- Написать схему реакции получения поливинилформала
- охарактеризовать состав полученного сополимера
- сравнить растворимость поливинилового спирта и поливинилформала.

Х.ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Деструкция полимера может протекать в результате разрыва или распада (деполимеризации) основной цепи, отщепления или разрушения заместителей (боковых групп макромолекул).

Различают физическую и химическую деструкцию. Физическая деструкция протекает под действием теплоты, света, излучений высокой энергии, при механическом воздействии и, соответственно, называется термической, фотохимической, радиационной, механохимической деструкцией.

Химическая деструкция полимеров вызывается действием химических агентов - кислот, щелочей, воды, кислорода и др. При старении полимеров в реальных условиях деструкция обычно вызывается действием нескольких факторов, что, как правило, приводит к увеличению скорости этого процесса. Поскольку переработка, а часто и эксплуатация полимеров связаны с воздействием высоких температур, а при этом полимеры обычно находятся в контакте с воздухом, наибольшее значение имеют термическая и термоокислительная деструкция полимеров.

Термическая деструкция полимера протекает при высоких температурах в инертной атмосфере или в вакууме. Иногда этот процесс называют пиролизом.

В большинстве случаев термический распад полимеров протекает как цепной радикальный процесс со стадиями инициирования, роста, передачи и обрыва цепи. Инициирование термического распада осуществляется за счет разрыва химических связей двух типов - слабых, например аллильных или пероксидных, и повторяющихся связей основной цепи. В соответствии с этим термический распад большинства полимеров протекает в две стадии - при разных температурах и с существенно различными энергиями активации. Основная масса полимера, как правило, распадается на второй стадии термического распада.

Кинетическая цепь при термическом распаде полимеров развивается в результате трех элементарных реакций - деполимеризации, передачи цепи и β -распада радикалов. В результате термической деструкции полимер распадается на летучие продукты (часто нацело), состав которых определяется соотношением скоростей элементарных реакций роста цепи.

Соблюдение термодинамических критериев является необходимым, но не достаточным условием деполимеризации. Для ее развития необходимо, чтобы макрорадикалы с активным центром на конце цепи были достаточно устойчивы, а полимер не содержал бы подвижных атомов водорода, обычно находящихся при третичных атомах углерода. Степень

стабилизации активного центра на конце цепи можно качественно оценить по величине параметра Q .

Важную роль при термическом распаде полимеров играет реакция передачи цепи, о чем можно судить по следующим данным. Присутствие небольшого числа (10-15%) звеньев акриловых эфиров, стирола или акрилонитрила в сополимере с метилметакрилатом в несколько раз снижает скорость его термического распада по сравнению с гомополимером (полиметилметакрилатом). В продуктах термического распада полимеров акриловых эфиров практически отсутствует мономер. Указанные факты объясняются обрывом цепей деполимеризации в результате внутри- и межмолекулярной реакции передачи цепи на звенья акриловых эфиров, имеющие подвижные атомы водорода. Значение реакции передачи цепи определяется также тем, что эта реакция приводит к переносу свободной валентности.

Лаб. работа 10.1. ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

а) Цель работы:

Провести дегидрохлорирование ПВХ и определить количество дегидрохлорированных звеньев в ПВХ. Определение времени термостабильности поливинилхлорида.

б) Реактивы:

- ПВХ - 2 г
- 0,1н. раствор аммиака - 50 мл
- 0,1н. раствор HCl - 50 мл
- Индикатор

в) Посуда и приборы:

- Бюретка
- Прибор для дегидрохлорирования
- Колбы конические объемом 100 мл – 2 шт
- Термометр на 250 °С

г) Методика работы:

В пробирку помещают навеску ПВХ около 2 г, взвешенную с точностью до 0,0001 г, закрывают пробкой с отводной трубкой, конец которой должен быть погружен в раствор аммиака (50 мл 0,1н. раствора). Пробирку помещают на баню и нагревают до температуры 170-175 °С в течение 10 минут. Необходимо следить за равномерным повышением температуры и не допускать засасывания раствора аммиака в пробирку с полимером. По истечении указанного времени конец отводной трубки вынимают из

раствора аммиака. Затем аммиак оттитровывают 0,1н. раствором соляной кислоты. Параллельно титруют холостую пробу.

На основании полученных результатов рассчитывают количество хлористого водорода (в процентах), выделившегося из ПВХ:

$$D = \frac{(a - b) \times T \times k}{c} \times 100$$

где

- D-количество хлороводорода, выделившегося из 1 г полимера
- a и b-количество соляной кислоты, мл, пошедшей на титрование соответственно холостой пробы и навески полимеров
- c - навеска полимера, г
- T -количество HCl, соответствующее 1 мл точно 0,1н. раствора, г
- k – поправочный коэффициент 0,1н. раствора соляной кислоты.

Таблица 55.Параметры процесса

№	Температура, К	Масса, г	Выход, %	
			г	% от теоретического
1.				

е)Определение времени термостабильности поливинилхлорида:

Принцип определения термостабильности хлорсодержащих полимеров основан на изменении цвета реактивной бумаги “конго красный” под действием выделяющегося хлористого водорода.

В три пробирки помещают смесь ПВХ и стеарата кальция. В первую пробирку помещают 1 г ПВХ + 0,01 г стеарата кальция; во вторую - 1 г ПВХ + 0,02 г стеарата кальция; в третью - 1 г ПВХ + 0,03 г стеарата кальция. Все смеси предварительно тщательно растирают в фарфоровой ступке в течение 15 - 20 мин для равномерного распределения стабилизатора в ПВХ. В четвертую пробирку помещают 1 г чистого ПВХ.

В каждую пробирку помещают полоски бумаги “конго красный” так, чтобы нижний конец полоски находился на расстоянии 7 см от полимера. Все пробирки одновременно помещают в термостат, нагретый до 175 °С и отмечают время до появления синего окрашивания бумаги в каждой пробирке (время термостабильности). По результатам испытаний построить график изменения времени термостабильности от концентрации термостабилизатора - стеарата кальция.

ф)Задание:

- Составить уравнения реакций дегидрохлорирования.
- Составить уравнения реакций взаимодействия хлористого водорода со стеаратом кальция.

Лаб. работа 10.2. ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИАМИДА

а) Цель работы:

Ознакомление с процессом деструкции полиамида

б) Реактивы:

- Образец полиамида
- 60% серная кислота
- Хлорид бария

с) Приборы и оборудование:

- Конические колбы
- Воронка Бюхнера
- Пробирки
- Стеклянная палочка

д) Методика работы:

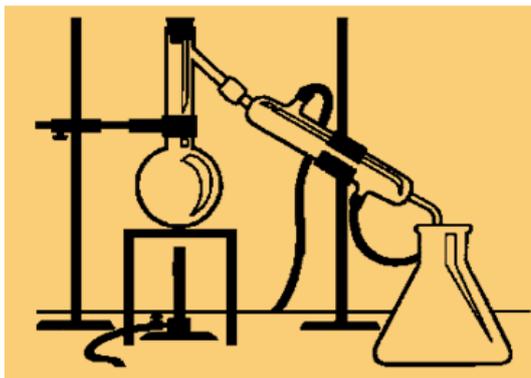


Рисунок 10. Установка для деструкции полиамида

Навеску полиамида массой 2 г поместить в коническую колбу емкостью 100 мл (Рисунок 10) и залить 40 мл 60%-ной серной кислоты. Колбу закрыть резиновой пробкой и оставить при комнатной температуре в течение заданного преподавателем времени, затем частично гидролизированный полиамид высадить в 400-600 мл воды, отфильтровать, промыть до отрицательной реакции на сульфат-ион в промывных водах и высушить при температуре 80-90°C.

е) Задание:

- Провести процесс деструкции полиамида.
- Составить уравнение гидролитической деструкции полиамида.
- Определить молекулярную массу исходного и гидролизованного полиамида химическим методом.
- Определить температуру плавления исходного и гидролизованного полиамида.

Лаб. работа 10.3. ТЕРМООКСИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

а) Цель работы:

Изучение кинетики деструкции полипропилена в отсутствие и в присутствии стабилизатора при различных температурах.

b) Реактивы:

- Полипропилен
- Раствор стабилизатора-дифениламина в эфире
- Вакуумная смазка
- Кислород

с) Приборы и посуда:

- Установка для исследования деструкции полипропилена (Рисунок 11)
- Ампулы (16 шт.)
- Стеклоанальная воронка
- Термостат
- Секундомер
- Ступка с пестиком

d) Методика работы:

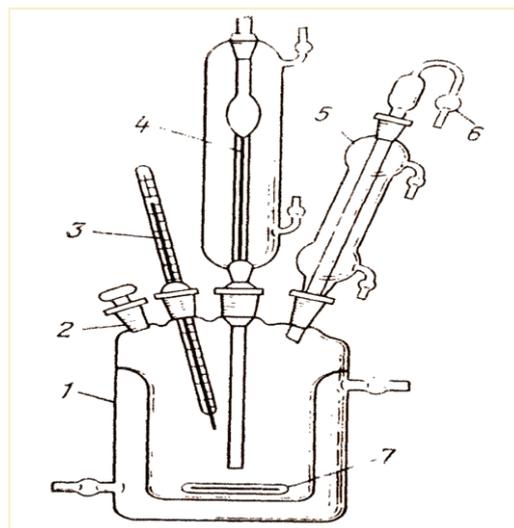
Прежде чем приступать к приготовлению образцов, включают термостат. Опыт проводят при температурах, заданных преподавателем, в интервале 130-150°C.

Взвешивают навески полипропилена три по 0,25г и одну 0,85г. Навески по 0,25г насыпают в ампулы с помощью воронки, а по 0,85г помещают в ступку, приливают 2мл раствора стабилизатора и добавляют 2-3 мл эфира. Полученную массу тщательно перемешивают пестиком, стараясь не размазать её по ступке. Эту работу проводят под тягой до испарения эфира. Из полученного стабилизированного полипропилена приготавливают три навески по 0,25г. Навески пересыпают в ампулы. После этого необходимо постучать деревянной палочкой по узкой части ампулы для того, чтобы приставшие частицы полипропилена осыпались на дно. В узкую ампулу помещают ватные тампоны во избежание попадания частиц полипропилена в манометр при откачке воздуха из ампул.

Далее работа проводится в следующем порядке: наносят на шлифы

Рисунок 11. Прибор для проведения деструкции полимера:

- 1-реактор
- 2-загрузочный штуцер
- 3-термометр
- 4-вискозиметр
- 5-холодильник
- 6-хлоркальциевая трубка
- 7-мешалка



всех ампул тонкий слой вакуумной смазки и присоединяют к установке одну ампулу с нестабилизированным полипропиленом и другую с пропиленом и стабилизатором, закрывают краны «г», создают в установке вакуум, который контролируют манометром, по достижении заданной температуры (температура опыта) в термостате его подводят под ампулы и закрепляют зажимом, ампулы с образцами прогревают в течение 10 мин при температуре опыта, закрывают кран «г», для заполнения системы кислородом из газометра медленно и осторожно приоткрывают кран «д», при этом давление кислорода в системе контролируют манометром. По достижении заданного давления P последовательно перекрывают краны. Для впуска воздуха в насос осторожно открывают кран впуска. Насос выключают.

При изучении кинетики термоокислительной деструкции образцов стабилизированного и нестабилизированного полипропилена измеряют зависимость уменьшения давления кислорода от времени процесса в ампулах 1 и 2, пользуясь манометрами 3 и секундомером.

Отсчет времени начинают с момента перекрывания кранов. Первые 30 мин измерения проводят через 1 мин, затем через каждые 3 мин. Когда замедление падения давления кислорода в системе станет значительным, опыт прекращают. Аналогичным образом проводят измерения при двух других температурах, заданный преподавателем. Результаты опыта вносят в таблицу. (Таблица 56)

Таблица 56. Результаты эксперимента

<i>Давление P</i>		<i>Температура опыта T</i>
<i>Продолжительность t мин</i>	<i>Стабилизированный полипропилен</i>	<i>Нестабилизированный полипропилен</i>

е)Обработка результатов:

На основании полученных данных строят кривые зависимости P и $\ln P$ от продолжительности реакции t . Из первого графика определяют период индукции процесса термоокислительной деструкции для стабилизированного и нестабилизированного полипропилена при различных температурах. По тангенсу угла наклона прямолинейных участков зависимостей $\ln P$ от продолжительности t находят константы скорости процесса деструкции k , используя выражение

$$-\frac{dP}{dt} = kP, \ln P = C - kt.$$

Строят графики зависимости константы скорости процесса от обратной температуры для чистого полимера и полимера, содержащего стабилизатор. Используя уравнения Аррениуса

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}$$

из тангенса угла наклона прямых, выражающих зависимости $\ln k$ от обратной температуры, находят значения эффективности энергии активации термоокислительной деструкции для нестабилизированного и стабилизированного полипропилена.

f) Задание:

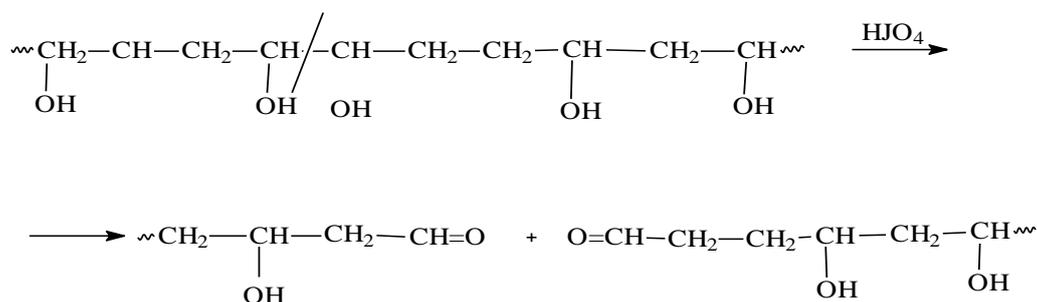
- Написать уравнение реакции термоокислительной деструкции полипропилена.
- Сопоставить периоды индукции для нестабилизированного и стабилизированного полипропилена.
- Объяснить наблюдаемое различие, определить значение энергии активации процесса.
- Перечислите основные методы защиты от термоокислительной деструкции.

Лаб. работа 10.4. ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕКТРУКЦИЯ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

a) Цель работы:

Частичная деструкция макромолекул поливинилового спирта под действием йодной кислоты

b) Уравнение реакции:



c) Реактивы:

- Поливиниловый спирт
- Дистиллированная вода
- Раствор 1,7 г йодной кислоты

d) Ход работы:

В стакане емкостью 250 мл растворяют 2г поливинилового спирта в 70 мл дистиллированной воды при небольшом нагревании и перемешивании стеклянной палочкой. Раствор охлаждают до комнатной температуры и фильтруют на стеклянном фильтре в мерную колбу емк. 100 мл. Стакан

споласкивают водой и фильтруют промывную воду в ту же колбу. Доводят объём водой до метки при 25°C

Готовят раствор 1,7 г йодной кислоты ($\text{HI} \cdot \text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в 45 мл дистиллированной воды, фильтруют в мерную колбу на 50 мл и доводят до метки водой при 25°C. В мерной колбе (пикнометре) емк. 10 мл смешивают 5 мл раствора йодной кислоты и 5 мл воды, фильтруют и измеряют продолжительность истечения этого раствора из вискозиметра Освальда (диаметр капилляра 0,4 мм); это время обозначают как t_0 . Аналогично смешивают 5 мл раствора поливинилового спирта с 5 мл воды и определяют продолжительность истечения этого раствора из того же вискозиметра t .

Аналогично смешивают 5 мл раствора поливинилового спирта и 5 мл раствора йодной кислоты и определяют продолжительность истечения раствора из вискозиметра сначала сразу после смешения, а затем через короткие промежутки времени до получения постоянного результата. Это постоянное время определяют как t (Таблица 57)

Таблица 57. Параметры процесса

№	Температура, К	Масса, г	Выход, %	
			г	% от теоретического

е) Расчёты:

Удельная вязкость полимера до деструкции рассчитывается по формуле:

$$(\eta_{\text{уд}})_1 = t - t_0 / t_0$$

Удельная вязкость полимера после деструкции рассчитывается по формуле:

$$(\eta_{\text{уд}})_2 = t_a - t_0 / t_0$$

Характеристические вязкости того и другого полимера рассчитывают по формуле:

$$[\eta] = \frac{n_{\text{уд}} \div C}{1 + K_n \times n_{\text{уд}}}$$

- где $K_n = 0,27$

Молекулярные массы (M) того и другого полимера рассчитывают по уравнению Куна-Марка-Хаувинка, которое для поливинилового спирта имеет вид:

$$[\eta] = 0,3 \cdot M^{0,5}$$

Содержание (X) связей «хвост к хвосту» (в %) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(M_0 \div M) - 1}{M_0 + 0,44} \times 100$$

где:

- M_0 - молекулярная масса полимера до деструкции
- M -молекулярная масса полимера после деструкции

f) Задание:

- Как протекает окислительная деструкция полимеров?
- Какие соединения при этом образуются?
- Перечислите основные методы защиты от окислительной деструкции.

Лаб. работа 10.5. ИЗУЧЕНИЕ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИАКРИЛАМИДА В РАСТВОРЕ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

a) Цель работы:

Определить скорость процесса деструкции полиакриломида в водных растворах под действием персульфата калия при различных температурах и оценить энергию активации процесса.

b) Реактивы:

- 0,4%-ный водный раствор частично гидролизованного полиакриламида
- Дистиллированная вода
- Персульфат калия

c) Приборы и посуда:

- | | |
|---|---|
| • Прибор для проведения деструкции полимера Рисунок 11) | • Термостатируемый вискозиметр (диаметр капилляра $0,56 \cdot 10^{-3}$ м) |
| • Магнитная мешалка | • Секундомер |
| • Термостат | • Шпатель |
| • Часовое стекло | |

d) Порядок работы:

- Проведение деструкции полимера в присутствии деструктирующего агента-персульфата калия при различных температурах
- Определение чисел вязкости раствора частично гидролизованного полиакриломида в процессе его деструкции
- Определение энергии активации процесса деструкции
- Определение средневязкостной молекулярной массы полимера до и после деструкции

е) Методика работы:

В реакционный сосуд емкостью 70 см наливают 50 см 0,4%-го водного раствора полиакриламида и термостатируют при перемешивании при 50°C. По достижении в реакционной среде заданной температуры добавляют 0,001 г персульфата калия, принимая этот момент за начало деструкции. Реакцию деструкции проводят при 50°C и перемешивании в течение 2 ч., контролируя процесс вискозиметрическим методом. Для этого до деструкции и после начала деструкции через 5, 30, 60, 90 и 120 мин из реакционной среды шприцем отбирают по 5 см пробы для анализа. Аналогичные опыты по деструкции проводят при различных концентрациях деструктирующего агента, добавляя в реактор 0,002 0,004 0,006 0,01 г персульфата калия.

ф) Обработка результатов:

На основании полученных данных строят на одном графике кинетическую кривую изменения чисел вязкости раствора полиакриламида $\eta_{уд}/C$ от времени при четырех различных температурах. По тангенсу угла наклона начальных прямолинейных участков зависимостей $\eta_{уд}/C$ от времени находят начальные скорости процесса деструкции и строят график зависимости $lg v$ от $(1/T) \cdot 10^{-3}$. По тангенсу угла наклона полученной прямой находят эффективную энергию активации деструкции E (в кДж/моль) частично гидролизованного полиакриламида.

$$E = 19,15 * tg \alpha$$

г) Задание:

- Сравнить вязкости растворов частично гидролизованного полиакриломида и его молекулярные массы до и после деструкции при различных температурах.

Лаб. работа 10.6. ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИАКРИЛАМИДА В РАСТВОРЕ**а) Цель работы:**

Определить изменение молекулярной массы полиакриламида в результате деструкции под действием персульфата калия.

б) Реактивы:

- Полиакриламид, 0.1 % водный раствор
- Персульфат калия

с) Приборы и посуда:

- Прибор для проведения деструкции полимеров с термостатированным вискозиметром (Рисунок 11)
- Термостат
- Магнитная мешалка

b) Реактивы:

- Натрия хлорид
- Дистиллированная вода

c) Приборы и посуда:

- Секундомер Термостат для вискозиметра
- Шприц на 5 мл с длинной иглой
- Микробюретка на 2 мл. Часовое стекло
- Цилиндр мерный на 50 мл
- Шпатель

d) Методика работы:

В реакционный сосуд вместимостью 70 мл наливают 50 мл 0,1% водного раствора полиакриламида и термостатируют при перемешивании при температуре 50°C. После достижения в реакционной среде заданной температуры добавляют 0,04 г персульфата калия, принимая этот момент за начало деструкции.

Реакцию проводят при перемешивании в течение 3 ч при 50°C, контролируя процесс деструкции вискозиметрическим методом. Для этого измеряют время истечения реакционного раствора в вискозиметре через 5 мин после начала деструкции, через каждые 15 мин в течение первого часа и через каждые 30 мин в течение второго и третьего часов. Результаты измерений вносят в таблицу. (Таблица 58)

Таблица 58. Форма записи результатов

<i>№ пробы</i>	<i>Время отбора пробы t, мин</i>	<i>Концентрация полимера</i>	<i>Выход, %</i>
			<i>Г % от теоретического</i>

e) Обработка результатов:

На основании полученных результатов строят кинетическую кривую изменения приведенной вязкости раствора полиакриламида при деструкции. Определяют молекулярную массу полиакриламида до и после деструкции. Для этого из реакционного раствора отбирают шприцем по 5 мл реакционной смеси, помещают ее в чистый капиллярный вискозиметр и приливают 5 мл 1М раствора хлорида натрия. Вязкость растворов полимера измеряют при 25°C. Далее в вискозиметр последовательно добавляют 0,76, 1,00; 1,25; 2 и 4 мл 0.5М раствора хлорида натрия и после каждого разбавления определяют среднее время истечения раствора из 5 измерений. По окончании измерений вискозиметр тщательно промывают растворителем и определяют среднее продолжительность истечения растворителя. Данные измерений вносят в таблицу и рассчитывают. Строят концентрационную зависимость приведенной вязкости и по графику определяют характеристическую вязкость. Молекулярную массу полиакриламида вычисляют по уравнению Марка-Куна-Хаувинка.

f)Задание:

- Написать схему реакции деструкции полиакриламида.
- Построить график изменения молекулярной массы в процессе деструкции в отсутствии и в присутствии катализатора.
- Проанализировать изменение чисел вязкости в ходе процесса.
- Сравнить молекулярные массы полимера до и после деструкции.
- Определить конфигурационное строение полимерной цепи по химическому составу продуктов его деструкции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Elias H.G., An Introduction to Polymer Science, VCH, Weinheim, 1997.
2. Stevens M. Polymer Chemistry, Oxford University Press, Oxford, 1999.
3. Young R., Lovell P., Introduction to Polymers, Chapman&Hall, London, 1996.
4. Абрамова Л.И., Байбурдов Т.А., Григорян Э.П. и др. Полиакриламид. Под ред. В.Ф. Куренкова. М.: Химия. 1992. 192 с.
5. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения, Учебник М.: Высшая Школа, 1992.
6. Кузнецов Е. Д. и др. Практикум по химии и физике полимеров. – М.: Химия, 1977.
7. Кулезнев В.Н., Шершнев В.А. Химия и физика полимеров: Учебник для химико-технологических специальностей вузов М.: Высшая школа, 1988, 301 с.
8. Кулезнев В.Н., Шершнев В.А. Химия и физика полимеров: Учебник М.: Высшая школа, 1988.
9. Куренков В.Ф., Бударина Л.А., Заикин А.Е. Практикум по химии и физике высокомолекулярных соединений. М.: Колос. 2008. 395 с.
10. Лосев И. П., Федотова О. Я. Практикум по химии высокомолекулярных соединений. – М.: Госхимиздат, 1959.
11. Практикум по высокомолекулярным соединениям, под редакцией В.А. Кабанова, Учебное пособие, М.: Химия, 1987.
12. Практикум по химии и физике полимеров / Под ред. В.Ф. Куренкова. – М.: Химия, 1990.
13. Рафиков А.С., Гарибян И.И. . Методические указания к лабораторным работам по курсу «Физика и химия полимеров» для бакалавров ТИТЛП. Ташкент, 2007 г.
14. Семчиков Ю.Д., Жильцов С.Ф., Кашаева В.Н. Введение в химию полимеров: Учебное пособие. М.: Высшая школа, 1988.
15. Стrepихеев А.А. Основы химии высокомолекулярных соединений. - М.: «Химия», 1976. 436 с.
16. Тагер А.А.. Физико - химия полимеров. М.: Химия, 2007. -514 с.
17. Химическая энциклопедия, М.: Издательство БРЭ, в т-т.1-5 (1988-1998).
18. Холмберг К., Йонссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. ПАВ и полимеры в водных растворах. - Лаборатория знаний. 2007. 528 с.
19. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. - М.: Высшая школа, 1981. - 665 с.
20. Энциклопедия полимеров, М. Изд.БСЭ, т.т. 1-3 1977.

ИНТЕРНЕТ - РЕСУРСЫ:

21. www.polymer.ru
22. <http://chem.astu.org.ru>