



Практикум по химии и физике полимеров

Под редакцией докт. хим. наук,
проф. В.Ф. КУРЕНКОВА

**ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ, ПЕРЕРАБОТАННОЕ
И ДОПОЛНЕННОЕ**

*Допущено Государственным комитетом СССР
по народному образованию в качестве
учебного пособия для студентов
высших учебных заведений, обучающихся
по специальности «Химическая технология
высокомолекулярных соединений»*



МОСКВА
«ХИМИЯ»
1990

ББК 6П7.55

П69

УДК 541.64:[54+53] (076.5)

Авторы:

Н. И. АВВАКУМОВА, Л. А. БУДАРИНА, С. М. ДИВГУН,
А. Е. ЗАЙКИН, Е. В. КУЗНЕЦОВ, В. Ф. КУРЕНКОВ

Рецензент:

кафедра технологии пластических масс
Ленинградского технологического института.

Практикум по химии и физике полимеров: Учеб. изд./
П69 Н. И. Аввакумова, Л. А. Бударина, С. М. Дивгун и др.; Под
ред. В. Ф. Куренкова. — М.: Химия, 1990. — 304 с.: ил.
ISBN 5—7245—0165—1

Лабораторный практикум содержит описания работ, посвященных синтезу полимеров, физикохимии и физике полимеров, а также основным методам их исследования. Каждый раздел состоит из краткого теоретического введения и практической части, включающей описание методик экспериментальных работ. Второе издание (1-е вышло в 1977 г.) дополнено современными данными по всем разделам практикума, уточненными методиками большинства лабораторных работ, рядом новых работ.

Практикум предназначен для студентов химико-технологических специальностей вузов в качестве учебного пособия по курсу «Химия и физика высокомолекулярных соединений». Он может быть полезен также работникам научно-исследовательских и заводских лабораторий, занимающихся химией и физикой высокомолекулярных соединений.

П $\frac{170600000-074}{050(01)-90}$ 74—90

ББК 6П7.55

ISBN 5—7245—0165—1

© Н. И. Аввакумова, Л. А. Бударина,
С. М. Дивгун, А. Е. Заикин,
Е. В. Кузнецов, В. Ф. Куренков, 1990.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	8
<i>Раздел первый. Синтез полимеров</i>	10
Глава 1. Радикальная полимеризация	10
Теоретическая часть	10
Экспериментальная часть	18
<i>Работа 1.1.</i> Полимеризация стирола в массе при различных концен- трациях инициатора	18
<i>Работа 1.2.</i> Полимеризация метилметакрилата в массе при различных концентрациях инициатора	20
<i>Работа 1.3.</i> Полимеризация акриламида в растворе при различных концентрациях инициатора	22
<i>Работа 1.4.</i> Полимеризация метилметакрилата в массе при различных температурах	24
<i>Работа 1.5.</i> Полимеризация стирола в массе в присутствии агента передачи цепи	27
<i>Работа 1.6.</i> Полимеризация метилметакрилата в различных раство- рителях	28
<i>Работа 1.7.</i> Полимеризация метилметакрилата в суспензии	29
<i>Работа 1.8.</i> Полимеризация стирола в эмульсии	30
Глава 2. Ионная полимеризация	33
Теоретическая часть	33
Экспериментальная часть	39
<i>Работа 2.1.</i> Анионная полимеризация гексаметилен-1,6-диизоцианата, иницированная гексаэтилтриамидофосфитом	39
<i>Работа 2.2.</i> Катионная полимеризация α -метилстирола, инициирован- ная серной кислотой	41
<i>Работа 2.3.</i> Ионно-координационная полимеризация, этилена, ини- цированная бис(трифенилсилил)хроматом	42
<i>Работа 2.4.</i> Ионно-координационная полимеризация пропилена, ини- цированная системой трихлоридтитан — диэтилалюминийхлорид	44
<i>Работа 2.5.</i> Моделирование процесса ионно-координационной поли- меризации этилена	48
Глава 3. Сополимеризация	51
Теоретическая часть	51
Экспериментальная часть	56
<i>Работа 3.1.</i> Сополимеризация стирола с метакриловой кислотой в различных растворителях	56
<i>Работа 3.2.</i> Сополимеризация метилметакрилата с метакриловой кис- лотой при различных степенях конверсии	59
<i>Работа 3.3.</i> Сополимеризация акриламида с малеиновой кислотой и оценка неоднородности по составу сополимера	60
<i>Работа 3.4.</i> Сополимеризация стирола с метакриловой кислотой и оценка констант сополимеризации	64

<i>Работа 3.5.</i> Сополимеризация метилакрилата с 2-метил-5-винилпиридином и оценка констант сополимеризации	66
<i>Работа 3.6.</i> Сополимеризация метилметакрилата с метакриловой кислотой и оценка констант сополимеризации	68
<i>Работа 3.7.</i> Сополимеризация метилметакрилата со стиролом и оценка констант сополимеризации	70
Глава 4. Поликонденсация	73
Теоретическая часть	73
Экспериментальная часть	82
<i>Работа 4.1.</i> Получение линейных полиэфиров поликонденсацией адипиновой кислоты и диэтиленгликоля	82
<i>Работа 4.2.</i> Получение линейных полиэфиров поликонденсацией 4-нитрофталево-й кислоты и этиленгликоля	83
<i>Работа 4.3.</i> Получение разветвленных полиэфиров поликонденсацией фталевого ангидрида и глицерина	86
<i>Работа 4.4.</i> Получение найлона 6,6 поликонденсацией адипиновой кислоты и гексаметилендиамина (равновесный процесс)	88
<i>Работа 4.5.</i> Получение полигексаметиленадипаида поликонденсацией дихлорангидрида адипиновой кислоты и гексаметилендиамина на границе раздела фаз (неравновесный процесс)	89
<i>Работа 4.6.</i> Получение фенолоформальдегидных олигомеров новолачного типа поликонденсацией фенола и формальдегида в кислой среде	92
<i>Работа 4.7.</i> Получение фенолоформальдегидных олигомеров резольного типа поликонденсацией фенола и формальдегида в щелочной среде	93
<i>Работа 4.8.</i> Получение карбамидоформальдегидных олигомеров поликонденсацией карбаида и формальдегида	94
Глава 5. Полиприсоединение	96
Теоретическая часть	96
Экспериментальная часть	100
<i>Работа 5.1.</i> Получение линейного полиуретана из 2,4-толуилنديизоцианата и триэтиленгликоля	100
<i>Работа 5.2.</i> Получение эпоксидного олигомера из дигидроксидифенилпропана и эпихлоргидрина	101
<i>Работа 5.3.</i> Получение эпоксидного олигомера из метилтетрагидрофталевого ангидрида и эпихлоргидрина	104
<i>Работа 5.4.</i> Получение эпоксидного олигомера из дикарбоновых кислот и диглицидилового эфира	105
<i>Работа 5.5.</i> Получение олигоэпоксиуретанов из простых полиэфиров и толуилنديизоцианата	106
<i>Работа 5.6.</i> Получение олигоэпоксиуретанов из сложных полиэфиров и толуилنديизоцианата	107
Глава 6. Химические превращения полимеров	108
Теоретическая часть	108
Экспериментальная часть	116
<i>Работа 6.1.</i> Алкоголиз поливинилацетата	116
<i>Работа 6.2.</i> Этерификация поливинилового спирта уксусным ангидридом	119
<i>Работа 6.3.</i> Ацеталирование поливинилового спирта формальдегидом	120
<i>Работа 6.4.</i> Ацеталирование поливинилового спирта масляным альдегидом	123
<i>Работа 6.5.</i> Аминолиз полиметакриловой кислоты ϵ -капролактамом	124

<i>Работа 6.6.</i> Щелочной гидролиз полиакриламида и определение характеристик образующегося полимера	125
<i>Работа 6.7.</i> Щелочной гидролиз полиакриламида и акриламида	127
<i>Работа 6.8.</i> Гидролиз полиакриламида при различных концентрациях щелочи и полимера	128
<i>Работа 6.9.</i> Щелочной гидролиз полиакриламида при различных температурах	130
<i>Работа 6.10.</i> Прививка винилацетата к полиметилметакрилату	131
<i>Работа 6.11.</i> Деструкция линейного алифатического полиэфира в растворе	133
<i>Работа 6.12.</i> Деструкция полиакриламида в растворе	133
<i>Работа 6.13.</i> Деструкция полиакриламида в растворе при различных температурах	135
<i>Работа 6.14.</i> Деструкция полиакриламида в растворе при различных концентрациях деструктирующего агента	136
Раздел второй. Физика и физикохимия полимеров	140
Глава 7. Структура и физические состояния полимеров	140
Теоретическая часть	140
Экспериментальная часть	148
<i>Работа 7.1.</i> Определение температур стеклования и текучести полимера	148
<i>Работа 7.2.</i> Оценка влияния пластификатора на температуры физических переходов поливинилхлорида	149
<i>Работа 7.3.</i> Изучение морфологии полиэтилена в ориентированном и неориентированном состояниях	149
<i>Работа 7.4.</i> Изучение морфологии полимеров и их физико-механических свойств в различных условиях кристаллизации	151
<i>Работа 7.5.</i> Изучение морфологии полиэтилена в ориентированном состоянии	153
<i>Работа 7.6.</i> Определение размера надмолекулярных образований полимера в растворе	154
Глава 8. Деформационные свойства полимеров	157
Теоретическая часть	157
Экспериментальная часть	165
<i>Работа 8.1.</i> Определение деформационных свойств полимеров при растяжении	165
<i>Работа 8.2.</i> Оценка влияния скорости деформации полимеров на их деформационные свойства при растяжении	166
<i>Работа 8.3.</i> Оценка влияния температуры на деформационные свойства аморфных и кристаллических полимеров	167
<i>Работа 8.4.</i> Определение релаксационных свойств аморфных полимеров	167
Глава 9. Электрические свойства полимеров	170
Теоретическая часть	170
Экспериментальная часть	176
<i>Работа 9.1.</i> Определение диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь полимеров	176
<i>Работа 9.2.</i> Определение удельного объемного и удельного поверхностного электрических сопротивлений полимеров	178

Работа 9.3. Определение электростатических характеристик полимеров	179	Глава 14. Термический анализ полимеров	250
Работа 9.4. Определение электрической прочности полимеров	182	Теоретическая часть	250
Глава 10. Растворы полимеров	184	Экспериментальная часть	256
Теоретическая часть	184	Работа 14.1. Определение температур физических и химических превращений полимера	256
Экспериментальная часть	191	Работа 14.2. Определение истинной температуры плавления кристаллического полимера	257
Работа 10.1. Изучение кинетики набухания сшитых полимеров	191	Работа 14.3. Определение теплоты плавления и степени кристалличности полиэтилена	257
Работа 10.2. Определение некоторых структурных параметров сетки сшитого полимера методом равновесного набухания	193	Работа 14.4. Идентификация полимеров методом дифференциально-термического анализа	258
Работа 10.3. Изучение реологических свойств растворов полимера.	194	Работа 14.5. Оценки влияния стабилизатора на термостойкость полиэтилена	259
Работа 10.4. Определение константы диссоциации полиакриловой кислоты	196	Работа 14.6. Исследование процесса отверждения эпоксидного олигомера	260
Работа 10.5. Определение изоэлектрической точки полиамфолита	197	Работа 14.7. Исследование процесса поликонденсации смесей фенола и формальдегида различного состава	261
Глава 11. Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение полимера	199	Глава 15. Исследование полимеров методом ЯМР	263
Теоретическая часть	199	Теоретическая часть	263
Экспериментальная часть	214	Экспериментальная часть	269
Работа 11.1. Определение молекулярной массы полимера криоскопическим методом	214	Работа 15.1. Изучение кинетики радикальной полимеризации метилметакрилата в блоке	269
Работа 11.2. Определение молекулярной массы полимера осмометрическим методом	215	Работа 15.2. Исследование процесса отверждения эпоксидного олигомера	272
Работа 11.3. Определение молекулярной массы полимера вискозиметрическим методом	218	Работа 15.3. Изучение кинетики радикальной полимеризации олигоэфиракрилата	274
Работа 11.4. Определение молекулярно-массового распределения полимера при фракционировании дробным осаждением	221	Глава 16. Полярографический метод исследования полимеров	276
Работа 11.5. Определение молекулярно-массового распределения полимера при фракционировании дробным растворением	224	Теоретическая часть	276
Раздел третий. Физические и физико-химические методы исследования полимеров	227	Экспериментальная часть	282
Глава 12. Исследование полимеров методом ИК-спектроскопии	227	Работа 16.1. Идентификация полимеров	283
Теоретическая часть	227	Работа 16.2. Определение растворимости полимера	284
Экспериментальная часть	232	Работа 16.3. Определение концентрации полимера	286
Работа 12.1. Качественный структурно-групповой анализа мономера и полимера	232	Работа 16.4. Определение молекулярной массы полимера	286
Работа 12.2. Количественное определение карбонильных групп в полиэтилене	235	Глава 17. Исследование полимеров методом обращенной газовой хроматографии	287
Работа 12.3. Определение состава сополимера этилена с пропиленом	237	Теоретическая часть	287
Глава 13. Исследование полимеров методом УФ-спектроскопии	239	Экспериментальная часть	293
Теоретическая часть	239	Работа 17.1. Определение температур фазовых переходов полимера	293
Экспериментальная часть	245	Работа 17.2. Определение степени кристалличности полиэтилена	295
Работа 13.1. Определение содержания связанного стирола в бутадиенстирольном каучуке	245	Работа 17.3. Определение молекулярной массы полиэтиленгликоля	295
Работа 13.2. Определение содержания фенил-β-нафтиламина в бутадиенстирольном каучуке	246	Работа 17.4. Определение термодинамических параметров взаимодействия полимера с растворителем	296
Работа 13.3. Определение состава комплекса стирола с малеиновым ангидридом	247		
Работа 13.4. Определение константы комплексообразования стирола с малеиновым ангидридом	248		

ПРЕДИСЛОВИЕ

«Практикум по химии и физике полимеров», подготовленный коллективом кафедры технологии пластических масс Казанского химико-технологического института им. С. М. Кирова, является руководством к лабораторным занятиям по общему теоретическому курсу «Химия и физика высокомолекулярных соединений» для студентов химико-технологических специальностей вузов. Основной задачей практикума является закрепление у студентов теоретических знаний по изучаемому курсу и приобретение навыков экспериментальной работы в целях углубления практической подготовки будущих специалистов в области высокомолекулярных соединений.

Практикум состоит из трех частей. В первой части приведены работы, посвященные различным методам синтеза полимеров — полимеризации, сополимеризации, поликонденсации, полиприсоединению и химическим превращениям полимеров. Вторая часть посвящена физикохимии и физике полимеров и включает лабораторные работы по структуре и физическим состояниям полимеров, деформационным, механическим и электрическим свойствам полимеров, свойствам их растворов, определению молекулярных масс и молекулярно-массового распределения. Третья часть включает работы по основным методам исследования полимеров: ИК- и УФ-спектроскопии, дифференциально-термическому анализу, полярографии и хроматографии. Практикум содержит описание 97 лабораторных работ, которые прошли успешную апробацию.

Каждому тематическому разделу практикума предпослано небольшое теоретическое введение, необходимое для осмысленного выполнения работ. В начале каждой работы сформулирована ее цель, перечислены материалы, реактивы, оборудование, приборы, посуда, необходимые для выполнения работы. Далее приведены порядок проведения работы и методика ее выполнения, а также обработка результатов. В конце каждой работы дано задание по подведению основных итогов эксперимента и объяснению полученных данных. Ко всем разделам прак-

тикума указана литература для углубленной самостоятельной проработки студентами теоретического материала.

Во втором издании (первое вышло в 1977 г.) переработаны теоретические основы всех глав практикума и методики большинства лабораторных работ, введен ряд новых работ и вопросы для предварительного контроля усвоения материала и самоконтроля знаний студентов. В практикум включены работы различной сложности, что позволяет избирательно, по усмотрению преподавателей и в зависимости от отводимого времени, использовать их при выполнении лабораторных заданий студентами различных специальностей, а также при обучении студентов по индивидуальным планам (выполнение НИРС, УИРС и дипломных работ).

Главы 1, 10, 13 написаны Н. И. Аввакумовой и Е. В. Кузнецовым, глава 2 — В. Ф. Куренковым (совместно с Г. С. Бикушевым), главы 3, 6 — Л. А. Бударинной и В. Ф. Куренковым, главы 4, 5 — С. М. Дивгун, глава 7 — Л. А. Бударинной и С. М. Дивгун, главы 8, 17 — А. Е. Заикиным, главы 9, 11, 16 — В. Ф. Куренковым, главы 12, 14 — Л. А. Бударинной, глава 15 — С. М. Дивгун (совместно с В. П. Прокопьевым).

Считаю своим долгом от имени авторского коллектива выразить глубокую признательность Б. М. Зуеву, Р. Я. Дебердееву, А. П. Гилю, Е. А. Гонюх, Л. Ш. Зайнутдиновой, В. П. Кулешову, Ф. Г. Загидуллиной и другим товарищам за помощь при работе над книгой.

Авторы выражают благодарность проф. А. Ф. Николаеву, доц. Н. И. Дувакиной и доц. Б. М. Чудновой за внимательный просмотр рукописи и ценные советы по улучшению ее содержания.

В. Куренков

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ

Полимеры представляют собой высокомолекулярные соединения, молекулы которых (макромолекулы) построены из большого числа соединенных друг с другом химическими связями одинаковых или разных молекул или группировок. Наличие двух типов связей — химических (прочные связи вдоль основной цепи) и физических (слабые связи между цепями) придает полимерам специфические физико-механические свойства: высокую упругость, эластичность, способность к пленко- и волоконнообразованию и др.

Число мономерных звеньев в одной макромолекуле — *степень полимеризации* — определяет молекулярную массу полимера. Вследствие особенностей процессов синтеза полимеров практически невозможно получить совершенно одинаковые по размеру макромолекулы, поэтому полимеры являются полидисперсными, т. е. неоднородными по молекулярной массе.

В зависимости от строения макромолекул полимеры могут быть линейными, разветвленными и сетчатыми (или сшитыми). По химическому строению основной цепи полимеры делятся на два больших класса: *гомоцепные* (построены из одинаковых атомов) и *гетероцепные* (построены из атомов различных элементов). Из гомоцепных наиболее распространены карбоцепные полимеры, основная цепь которых построена из атомов углерода.

Полимеры получают по реакциям полимеризации и поликонденсации. *Полимеризацией* называется процесс образования полимеров путем последовательного соединения мономеров, содержащих реакционноспособные кратные связи или циклы. Процесс полимеризации может осуществляться по радикальному и ионному механизмам.

ГЛАВА I

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

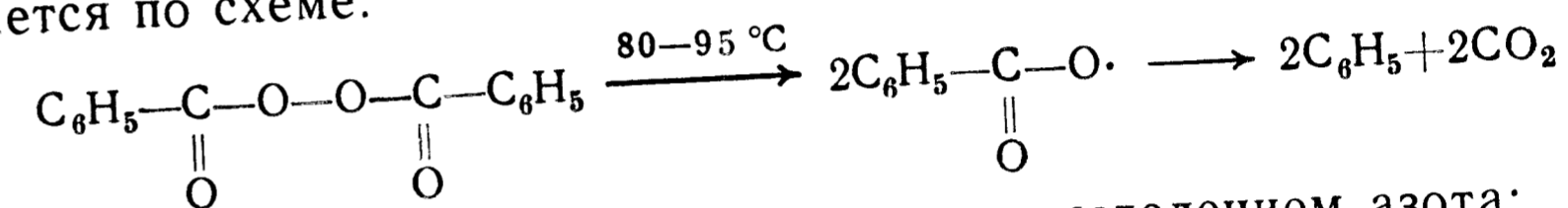
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Радикальная полимеризация протекает по цепному механизму, при этом в результате каждого элементарного акта происходит образование нового радикала, к которому присоединяется новая нейтральная молекула, т. е. кинетическая цепь превраща-

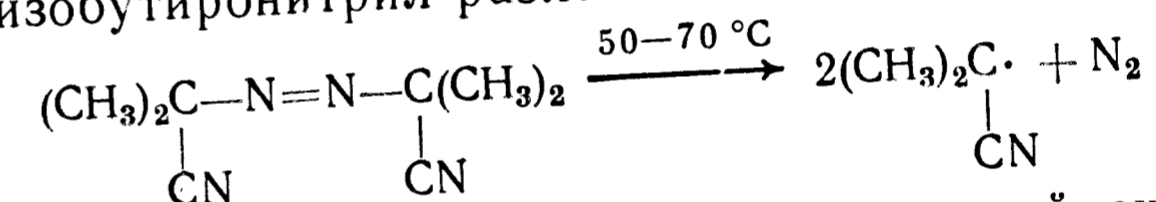
ется в материальную. Основными стадиями радикальной полимеризации являются: иницирование, рост цепи, обрыв цепи и передача цепи.

Иницирование заключается в образовании в реакционной системе свободных радикалов, которые могут генерироваться в результате воздействия тепла (термическое иницирование), света (фотоиницирование), ионизирующих излучений (радиационное иницирование), а также химическими инициаторами (химическое иницирование). Термический, фото- и радиационный способы иницирования цепной полимеризации малоэффективны и сопровождаются различными побочными реакциями (разветвление, деструкция и т. д.). Поэтому чаще всего применяют химическое иницирование — образование свободных радикалов вследствие термического и фотохимического распада различных соединений, содержащих лабильные связи, а также в результате окислительно-восстановительных реакций.

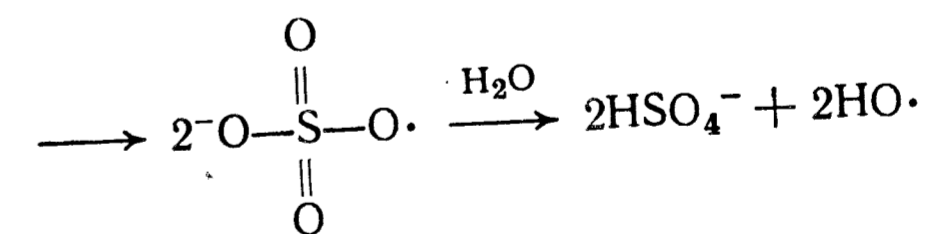
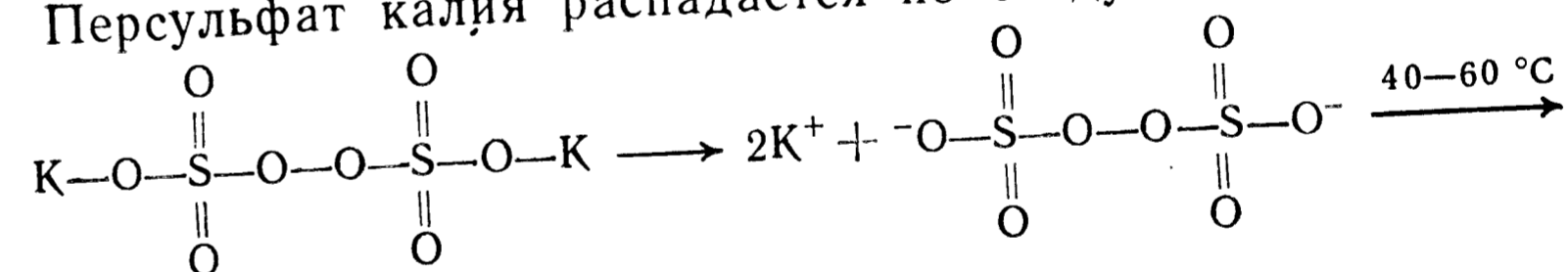
Наиболее распространенными инициаторами являются пероксиды, гидропероксиды, азо- и диазосоединения, перэферы, ацилпероксиды. Так, пероксид бензоила при нагревании распадается по схеме:



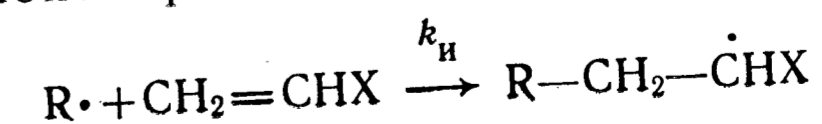
Азобисизобутиронитрил разлагается с выделением азота:



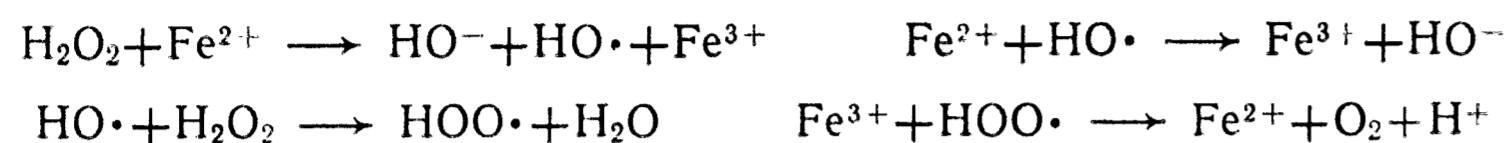
Персульфат калия распадается по следующей схеме:



Выбор инициатора чаще всего обусловлен его растворимостью в мономере или растворителе и температурой, при которой может быть достигнута определенная скорость получения свободных радикалов. Энергия активации иницирования обычно колеблется от 110 до 165 кДж/моль. Радикал, образующийся при распаде молекулы инициатора, присоединяется к двойной связи мономера и начинает реакционную цепь:

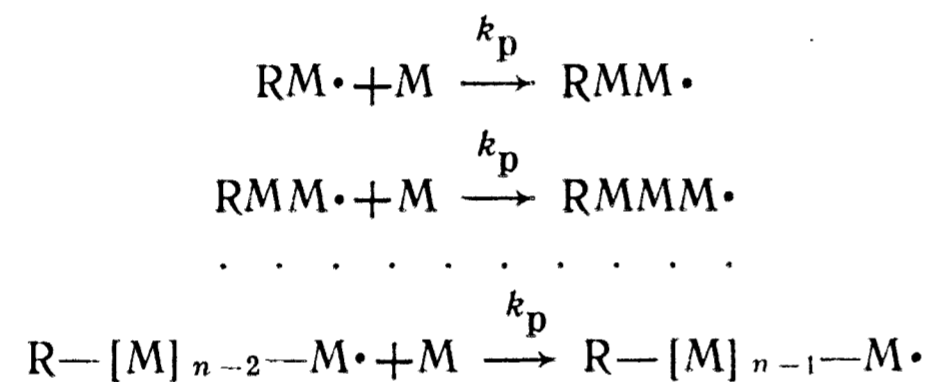


Для облегчения распада инициаторов и снижения энергии активации стадии иницирования (примерно до 42 кДж/моль) применяют окислительно-восстановительные системы. Примером окислительно-восстановительного иницирования является реакция между пероксидом водорода и солью двухвалентного железа:



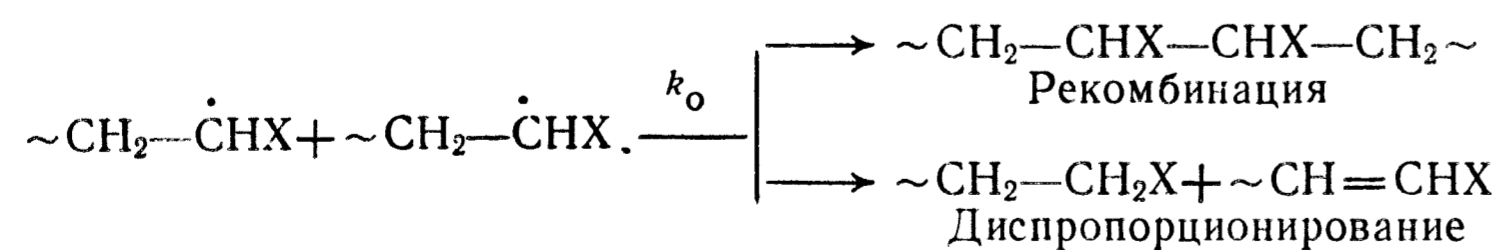
Большинство окислительно-восстановительных систем применяется для иницирования полимеризации в водных или эмульсионных системах. В органических средах окислительно-восстановительное иницирование проводят ацилпероксидами, используя в качестве восстановителей амины.

Рост цепи заключается в последовательном присоединении молекул мономера к образующемуся активному центру с передачей его на конец цепи. При этом развитие кинетической цепи сопровождается образованием материальной цепи:



Стадия роста цепи характеризуется малой энергией активации (20—40 кДж/моль) и большой скоростью реакции [для большинства мономеров $k_p = 10^2 - 10^4$ л/(моль·с)]. Константы скорости и энергии активации роста цепи зависят от природы мономера и параметров реакционной среды.

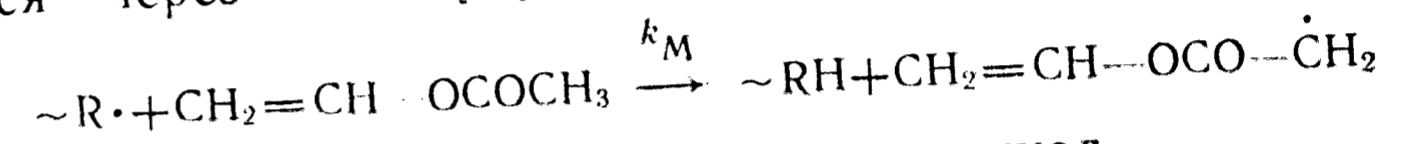
Обрыв цепи происходит в результате гибели активных центров. Обычно это приводит к обрыву материальной и кинетической цепи. Энергия активации обрыва составляет 8—17 кДж/моль и в основном определяется энергией активации диффузии радикалов. Обрыв цепи может наступить при любой длине растущего макрорадикала, что приводит к получению макромолекул различной длины. Обрыв цепи может происходить в результате взаимодействия двух растущих радикалов путем их рекомбинации или диспропорционирования:



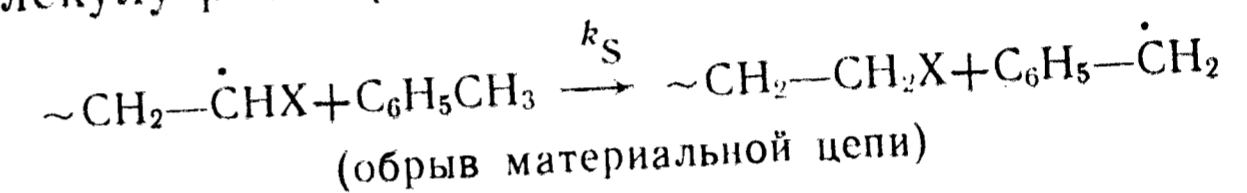
Возможен также обрыв при взаимодействии растущих радикалов с низкомолекулярными веществами, присутствующими в

системе (инициаторами, ингибиторами и др.), способными к рекомбинации или диспропорционированию с радикалами. Время жизни растущих радикалов мало и обычно составляет доли секунды ($10^{-6} - 10^{-9}$ с), однако при снижении температуры или при увеличении вязкости системы оно возрастает вследствие уменьшения подвижности макрорадикалов и снижения скорости обрыва цепи. Увеличение времени жизни макрорадикалов при повышении вязкости системы приводит к ускорению полимеризации по достижении определенной степени конверсии (гель-эффект).

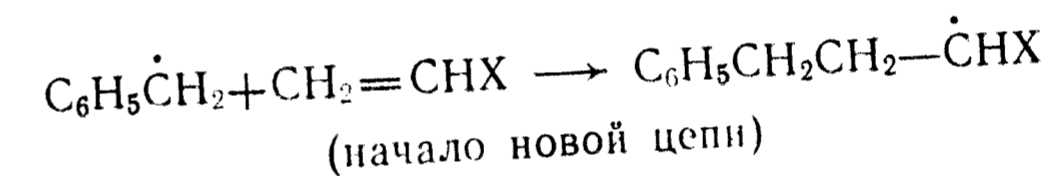
Передача цепи происходит путем отрыва растущим радикалом атома или группы атомов от какой-то молекулы (передатчика цепи). При этом растущий радикал превращается в валентно-насыщенную молекулу, а возникающий новый радикал развивает кинетическую цепь. Передача цепи может осуществляться через молекулу мономера, например винилацетат



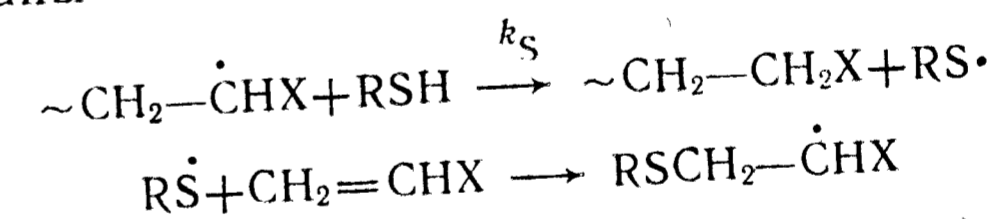
через молекулу растворителя, например толуол



и далее



или через специально вводимые вещества (регуляторы), например меркаптаны



(где k_M, k_S — константы скорости передачи цепи). При взаимодействии растущего радикала с молекулой передатчика цепи прекращается рост материальной цепи, т. е. снижается молекулярная масса образующегося полимера, при этом кинетическая цепь сохраняется. Способность к участию в передаче цепи при радикальной полимеризации характеризуют константой передачи цепи на мономер C_M , на растворитель C_S , на инициатор C_I :

$$C_S = k_S/k_p, \quad C_M = k_M/k_p, \quad C_I = k_w/k_p.$$

Для большинства мономеров значение C_M невелико — (0,1—5) · 10⁻⁴. Однако при полимеризации мономеров, содержащих подвижные атомы водорода, значение C_M существенно возрастает.

тает. Так, при полимеризации винилацетата значение $C_M = 2 \cdot 10^{-3}$. Из растворителей высокие значения C_S имеет тетрахло-рид углерода (при полимеризации стирола в тетрахло-риде уг-лерода $C_S = 9 \cdot 10^{-3}$).

КИНЕТИКА РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Скорость процесса. Общее кинетическое уравнение полимери-зации может быть выведено без учета реакций передачи цепи.

Если предположить, что k_p и k_o не зависят от размера ра-дикала и мономер расходуется только на стадиях инициирова-ния и роста цепи, то скорость полимеризации (т. е. скорость исчезновения мономера) можно описать уравнением

$$-dM/d\tau = v_n + v_p \quad (1.1)$$

(где v_n и v_p — скорости инициирования и роста).

При образовании высокомолекулярного полимера число мо-лекул мономера, участвующих в стадии инициирования, значи-тельно меньше числа молекул мономера, участвующего в ста-дии роста, поэтому первым членом в уравнении скорости реак-ции можно пренебречь, а скорость роста и, следовательно, скорость полимеризации представить как сумму многих отдель-ных последовательных реакций роста. Поскольку константа скорости k_p для всех реакций роста одинакова, то можно запи-сать:

$$-dM/d\tau = v = v_p = k_p [R \cdot] [M].$$

Концентрация радикалов $[R \cdot]$ измеряется довольно трудно, так как она очень низка, и чтобы исключить этот член из урав-нения, вводят допущение о стационарности концентрации ра-дикалов. Согласно этому допущению концентрация радикалов при полимеризации очень быстро достигает постоянной вели-чины, т. е. скорость возникновения радикалов равна скорости их гибели ($v_n = v_o = k_i [I] = k_o [M]^2$), а скорость изменения кон-центрации радикалов $d[R \cdot]/d\tau$ равна 0. Для условия стацио-нарного состояния уравнение скорости процесса примет вид:

$$v = k_p \left(\frac{k_i}{k_o} \right)^{0,5} [I]^{0,5} [M]. \quad (1.2)$$

Из уравнения следует, что скорость полимеризации зависит от скорости инициирования в степени 0,5, т. е. удвоение ско-рости инициирования приводит к увеличению скорости полиме-ризации только в $\sqrt{2}$ раз. Это объясняется бимолекулярным механизмом реакции обрыва. Пропорциональность скорости полимеризации концентрации мономера в первой степени не всегда соблюдается. Как правило, эта величина несколько больше 1, что связано с участием мономера на стадии иници-рования и в реакциях передачи цепи.

Энергия активации процесса полимеризации определяется по уравнению Аррениуса:

$$k = A e^{E/RT} \quad \text{или} \quad \ln k = \ln A - E/RT. \quad (1.3)$$

где k — константа скорости полимеризации; A — предэкспоненциальный мно-житель (частотный фактор); E — энергия активации, кДж/моль; T — темпе-ратура, К; R — газовая постоянная, 8,3 Дж/(моль·К).

При термическом иницировании скорость полимеризации зависит от соотношения трех констант скоростей реакции: $k_p (k_i/k_o)^{0,5}$. Совместным решением уравнений Аррениуса для отдельных стадий полимеризации с учетом того, что суммарная энергия активации полимеризации равна

$$E_{сум} = E_p + (E_n/2) - (E_o/2), \quad (1.4)$$

получим уравнение общей скорости полимеризации:

$$\ln v = \ln [A_p (A_i/A_o)^{0,5}] + \ln [I]^{0,5} \cdot [M] - E_{сум}/(RT). \quad (1.5)$$

Величины $E_{сум}$ и $A = [A_p (A_i/A_o)^{0,5}]$ можно найти по тангенсу угла наклона прямой зависимости $\ln v$ от $1/T$ и отрезку, отсека-емому на оси ординат.

Для большинства инициаторов энергия активации при их термическом распаде E_n равна $\approx 125-146$ кДж/моль. Для большинства известных мономеров E_p и E_o находятся в интер-вале 20,9—41,8 кДж/моль и 8,4—20,9 кДж/моль соответственно, поэтому $E_{сум}$ обычно составляет 83,6 кДж/моль. Это отвечает двух- или трехкратному увеличению скорости процесса при повышении температуры на 10°C .

При окислительно-восстановительном иницировании E_n со-ставляет 41,8—62,5 кДж/моль, что на 80 кДж/моль меньше энергии активации термического иницирования, поэтому $E_{сум}$ не превышает 42 кДж/моль. При фотохимической полимериза-ции температура не оказывает никакого влияния на процесс иницирования ($E_n = 0$), так как распад инициатора происходит под действием света и $E_{сум}$ составляет только 20,9 кДж/моль.

Степень полимеризации. Длину кинетической цепи ν при радикальной полимеризации определяют как среднее число мо-лекул мономера, приходящихся на один образовавшийся актив-ный центр. Эту величину можно найти из соотношения скорос-ти полимеризации и скорости иницирования или скорости об-рыва, поскольку они равны между собой.

Для условия стационарности при химическом иницирова-нии уравнение для определения длины кинетической цепи при-мет вид:

$$\nu = \frac{k_p [M]}{k_i^{0,5} \cdot k_o^{0,5} [I]^{0,5}}. \quad (1.6)$$

Средняя степень полимеризации \bar{n} определяется как среднее число молекул мономера, содержащихся в макромолекуле, и зависит от длины кинетической цепи.

Если обрыв растущих цепей наступает в результате рекомбинации, то степень полимеризации равна двум длинам кинетических цепей:

$$\bar{n} = 2\nu.$$

При обрыве в результате диспропорционирования длина кинетической цепи эквивалентна средней степени полимеризации:

$$\bar{n} = \nu.$$

Во многих полимеризующихся системах обрыв цепи может происходить путем рекомбинации двух радикалов и по механизму диспропорционирования. Если обозначить долю полимерных радикалов, обрывающих цепь по механизму диспропорционирования λ , а долю радикалов, гибнущих при рекомбинации, $(1-\lambda)$, то уравнение для средней степени полимеризации примет вид:

$$\bar{n} = \frac{k_p M}{\frac{1}{2} (1-\lambda) k_o^{0.5} k_n^{0.5} [I]^{0.5}}. \quad (1.7)$$

Таким образом, степень полимеризации при химическом инициировании обратно пропорциональна концентрации радикалов или корню квадратному из концентрации инициатора. Увеличение концентрации радикалов и, следовательно, скорости радикальной полимеризации приводит к образованию макромолекул меньшего размера.

Длина кинетической цепи при постоянной температуре полимеризации определяется природой мономера и не зависит от способа инициирования, а также от природы инициатора.

Уравнение для определения степени полимеризации с учетом реакций обрыва и передачи цепи на мономер и растворитель приобретает вид:

$$\bar{n} = \frac{\nu_p}{\nu_o + \sum \nu_{пер}}, \quad (1.8)$$

где $\sum \nu_{пер} = (k_M [M] + k_S [S]) [R\cdot]$,

т. е. равна сумме скоростей реакций передачи цепи на мономер и растворитель.

Выражая концентрацию радикала через скорость полимеризации ν_p и используя константы C_M и C_S , для величины, обратной \bar{n} , получим:

$$\frac{1}{\bar{n}} = \frac{1}{2} \frac{(1+\lambda)k_o}{k_p^2} \frac{\nu_p}{[M]^2} + C_M + C_S \frac{[S]}{[M]}. \quad (1.9)$$

СПОСОБЫ ПРОВЕДЕНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Радикальную полимеризацию проводят в основном в блоке (массе), растворе, эмульсии, суспензии и газовой фазе. При этом процесс может протекать в гомогенных или гетерогенных условиях. Кроме того, фазовое состояние исходной реакционной смеси может также меняться в ходе полимеризации.

Полимеризация в блоке (в массе) проводится в отсутствие растворителя, благодаря чему не происходит загрязнения полимера. Однако процесс трудно поддается регулированию вследствие высокой экзотермичности полимеризации. По мере полимеризации увеличивается вязкость среды и затрудняется отвод тепла, вследствие чего возникают местные перегревы, приводящие к деструкции полимера, неоднородности его по молекулярной массе. Достоинствами полимеризации в массе является возможность получения полимера в форме сосуда, в котором проводится процесс без какой-либо дополнительной обработки.

Полимеризация в растворе лишена многих недостатков блочной полимеризации. При ее проведении устраняется возможность местных перегревов, поскольку теплота реакции легко снимается растворителем, выполняющим также роль разбавителя, уменьшается вязкость реакционной системы, что облегчает ее перемешивание. Однако данный способ полимеризации имеет и недостатки. При проведении полимеризации в ряде растворителей возрастает доля реакций передачи цепи, что приводит к уменьшению молекулярной массы полимера. Кроме того, полимер может быть загрязнен остатками растворителя, который не всегда легко удаляется из полимера.

Полимеризацию в растворе проводят двумя способами. По первому способу для полимеризации применяют растворитель, в котором растворяется и мономер, и полимер. Получаемый раствор используют как таковой или выделяют полимер осаждением либо испарением растворителя. По второму способу полимеризацию в растворе проводят в жидкости, в которой растворяется мономер, но не растворяется полимер. Полимер по мере образования выпадает в твердом виде и может быть отделен фильтрованием.

Полимеризация в суспензии (бисерная или гранульная) широко используется для синтеза различных полимеров. При этом мономер диспергируют в воде в виде мелких капелек. Устойчивость дисперсии достигается механическим перемешиванием и введением в реакционную систему специальных добавок — стабилизаторов. При полимеризации в суспензии применяют растворимые в мономере инициаторы. Процесс полимеризации осуществляется в каплях мономера, которые можно рассматривать как микрореакторы блочной полимеризации. Достоинством это-

го способа является хороший отвод тепла, а недостатком — возможность загрязнения полимера остатками стабилизатора.

Полимеризация в эмульсии также является широко распространенным способом получения полимеров. При эмульсионной полимеризации в качестве дисперсионной среды обычно используют воду, в качестве эмульгатора — различные мыла. Для иницирования процесса чаще всего применяют водорастворимые инициаторы, окислительно-восстановительной системы. Полимеризация может протекать в молекулярном растворе мономера в воде, на поверхности раздела капля мономера — вода, на поверхности или внутри мицелл мыла, на поверхности или внутри образующихся полимерных частиц, набухших в мономере.

Достоинством эмульсионной полимеризации является возможность осуществления процесса с большими скоростями с образованием полимера высокой молекулярной массы, а также легкость теплоотвода; недостатками эмульсионной полимеризации являются необходимость удаления остатков эмульгаторов и большое количество сточных вод, требующих специальной очистки.

При газофазной полимеризации мономер (например, этилен) находится в газообразном состоянии. В качестве инициаторов могут использоваться кислород и пероксиды. Процесс протекает при высоком давлении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа 1.1. Полимеризация стирола в массе при различных концентрациях инициатора

Цель работы: определить скорость радикальной полимеризации стирола при различных концентрациях инициатора и оценить порядок реакции по инициатору.

Реактивы: стирол, азобисизобутиронитрил, петролейный эфир или гексан (гептан), азот или аргон.

Приборы и посуда: рефрактометр, термостаты на 20 и 70 °С, пробирки с пришлифованными пробками емкостью 20—25 см³ (3 шт.), бюксы (3 шт.), стаканы емкостью 100 см³ (3 шт.), пипетки на 10 см³, шприц с длинной иглой, шпатель, часовое стекло.

Порядок работы: 1) проведение радикальной полимеризации стирола при различных концентрациях инициатора; 2) определение выхода полимера в пробах реакционной смеси рефрактометрическим методом; 3) построение кинетических кривых полимеризации, определение скорости процесса и оценка порядка реакции по инициатору.

Методика работы. В три пробирки с пришлифованными пробками помещают по 15 г стирола и добавляют соответствен-

Таблица 1.1. Зависимость n_D^{20} от выхода полимера

Выход полимера x , %	n_D^{20}	Выход полимера x , %	n_D^{20}	Выход полимера x , %	n_D^{20}
0	1,5420	11	1,5475	21	1,5518
2	1,5429	12	1,5482	22	1,5520
3	1,5435	13	1,5488	23	1,5523
4	1,5441	14	1,5492	24	1,5525
5	1,5446	15	1,5495	25	1,5528
6	1,5451	16	1,5500	26	1,5531
7	1,5455	17	1,5504	27	1,5534
8	1,5461	18	1,5508	28	1,5537
9	1,5465	19	1,5511	29	1,5540
10	1,5468	20	1,5515	30	1,5543

Таблица 1.2. Форма записи результатов

Загрузка, г		Концентрация инициатора [I], % (масс.)	Время полимеризации τ , мин	n_D^{20}	Выход полимера x	
мономер	инициатор				г	%

но 0,2, 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 10 мин и термостатируют при 70 °С. Через 10 мин после начала термостатирования из каждой пробирки с помощью шприца с длинной иглой отбирают в бюксы пробы реакционной смеси (по 0,5 см³) для определения выхода полимера рефрактометрическим методом. Последующие пять проб отбирают из пробирок через каждые 10 мин. Рефрактометрический метод определения выхода полимера основан на измерении показателя преломления реакционной смеси n_D^{20} в ходе полимеризации, различающегося для мономера и полимера. Перед началом измерений показателя преломления рефрактометр термостатируют при 20 °С в течение 10—15 мин. Измеряя показатель преломления в пробах реакционной смеси, определяют с помощью табл. 1.1 выход полимера (x) к моменту отбора проб. Полученные значения вносят в табл. 1.2.

Обработка результатов. На основании полученных данных табл. 1.2 строят кинетические кривые зависимости выхода полимера x от времени полимеризации при трех концентрациях инициатора. По тангенсу угла наклона касательной, проведенной к начальному участку кинетической кривой, находят изме-

Таблица 1.3. Форма записи результатов

№ опыта п/п	[I], моль/л	lg [I]	v, моль/(л·с)	lg v

нение выхода полимера за единицу времени и определяют скорость полимеризации [в моль/(л·с)] по формуле

$$v = \frac{x \rho_M \cdot 1000}{\tau M_M \cdot 60 \cdot 100},$$

где ρ_M — плотность мономера при начальной температуре полимеризации, г/см³; τ — время реакции, соответствующее выходу полимера x , мин; M_M — молекулярная масса мономера.

Концентрацию инициатора (в моль/л) рассчитывают по формуле

$$[I] = \frac{G_I \cdot 1000}{VM_I},$$

где G_I — навеска инициатора, г; V — объем стирола в реакционном сосуде, см³; M_I — молекулярная масса инициатора.

Рассчитанные значения скорости полимеризации при различных концентрациях инициатора вносят в табл. 1.3.

По полученным данным строят график в координатах $\lg v - \lg [I]$ и по тангенсу угла наклона полученной прямой к оси абсцисс определяют порядок реакции полимеризации по инициатору.

Задание. Написать схемы реакций всех элементарных стадий процесса полимеризации стирола, инициируемого азобисизобутиронитрилом, и на основании найденного порядка реакции по инициатору сделать заключение о механизме обрыва цепей.

Работа 1.2. Полимеризация метилметакрилата в массе при различных концентрациях инициатора

Цель работы: определить скорость радикальной полимеризации метилметакрилата при различных концентрациях инициатора и оценить порядок реакции по инициатору.

Реактивы: метилметакрилат, пероксид бензоила, инертный газ, бидистиллят.

Приборы и посуда: дилатометры на 10 см³, шприц с длинной иглой на 10 см³, термостат, колбы с пришлифованными пробками емкостью 50 см³, катетометр КМ-6, секундомер, шпатель, часовое стекло.

Порядок работы: 1) калибровка дилатометров; 2) заполнение дилатометров и проведение радикальной полимеризации метилметакрилата при разных концентрациях инициатора;

Таблица 1.4. Форма записи результатов

Концентрация инициатора, моль/л	Время полимеризации τ_i , мин	Уровень мениска h_i , см	Δh_i	Изменение объема реакционной смеси ΔV_i , см ³	Выход полимера x_i , %

3) построение кинетических кривых полимеризации, определение скорости процесса и оценка порядка реакции по инициатору.

Методика работы. В чистый сухой дилатометр с помощью шприца с длинной иглой наливают дистиллированную воду так, чтобы мениск жидкости находился на 1 см выше шарика дилатометра. После этого отмечают уровень воды и взвешивают дилатометр на аналитических весах. Затем в дилатометр добавляют воду так, чтобы ее уровень находился в верхней части капилляра, и дилатометр снова взвешивают. Измеряют расстояние между первым и вторым уровнем воды и рассчитывают радиус капилляра дилатометра. Далее из дилатометров выливают воду, сушат в термошкафу и взвешивают на аналитических весах.

В три колбы с пробками из вакуумной резины помещают по 15 см³ раствора пероксида бензоила в метилметакрилате с концентрацией соответственно 0,2, 0,5 и 0,7% (от массы мономера) и в течение 15 мин через растворы с помощью тонкой иглы продувают инертный газ. Дилатометр продувают инертным газом в течение 5 мин и заполняют с помощью шприца с длинной иглой приготовленным раствором мономера так, чтобы уровень раствора находился в нижней части капилляра. Дилатометр с реакционной массой снова взвешивают на аналитических весах и измеряют массу реакционной смеси. Затем дилатометр помещают в термостат, нагретый до 70 °С. Через 5 мин после термостатирования фиксируют начальный уровень мениска (h_0) с помощью катетометра. С этого момента ($\tau=0$) включают секундомер и через определенные промежутки времени (2—3 мин) фиксируют изменение уровня мениска (h_i) в течение 30 мин по катетометру. Аналогичные измерения проводят при двух других концентрациях инициатора. Результаты измерений вносят в табл. 1.4.

Обработка результатов. По результатам калибровки дилатометра рассчитывают сечение капилляра s (в см²) дилатометра по формуле

$$s = (G_2 - G_1)/h,$$

где G_1 и G_2 — результаты первого и второго взвешивания дилатометра, заполненного бидистиллятом, г; h — расстояние между уровнями воды, см.

Объем мономера (в см³) в дилатометре при 70 °С перед началом полимеризации определяют по формуле

$$V_M = G_M / \rho_M^{70},$$

где G_M — масса мономера в дилатометре, г; ρ_M^{70} — плотность мономера при 70 °С, г/см³ (для метилметакрилата $\rho_M^{70} = 0,935$ г/см³).

Концентрацию инициатора [I] (в моль/л) находят по формуле

$$[I] = \frac{g \cdot 1000}{V_M M_I},$$

где g — навеска инициатора, г; M_I — молекулярная масса инициатора.

Изменение объема реакционной массы ΔV_i (в см³) находят по формуле

$$\Delta V_i = s \Delta h_i,$$

где $\Delta h_i = h_0 - h_i$ — разность уровней мениска в дилатометре за время τ_i .

Затем рассчитывают выход полимера x_i [в % (масс.)]:

$$x_i = \frac{\Delta V_i}{V_M \left(1 - \frac{\rho_M^{70}}{\rho_P^{70}} \right)},$$

где ρ_P^{70} — плотность полимера при 70 °С (для полиметилметакрилата $\rho_P^{70} = 1,19$ г/см³).

Результаты расчетов вносят в табл. 1.4. По полученным данным строят кинетические кривые изменения выхода полимера при трех концентрациях инициатора. Скорость полимеризации и порядок реакции по инициатору определяют так же, как в работе 1.1.

Задание. Написать схемы реакций всех элементарных стадий процесса полимеризации метилметакрилата, иницируемого пероксидом бензоила, и на основании найденного порядка реакции по инициатору сделать заключение о механизме обрыва цепей.

Работа 1.3. Полимеризация акриламида в растворе при различных концентрациях инициатора

Цель работы: определить скорость полимеризации акриламида при различных концентрациях инициатора и оценить порядок реакции по инициатору.

Реактивы: акриламид, персульфат калия, 0,05 М водный раствор тетраэтиламмонийиодида, бидистиллят, инертный газ.

Приборы и посуда: полярограф с ртутным капельным и насыщенным каломельным электродами, генератор водорода, термостат типа Т-16, электро-механическая мешалка, трехгорлая колба емкостью 100 см³, обратный холодильник, заглушка с пробкой из вакуумной резины, шприцы на 1 и 10 см³,

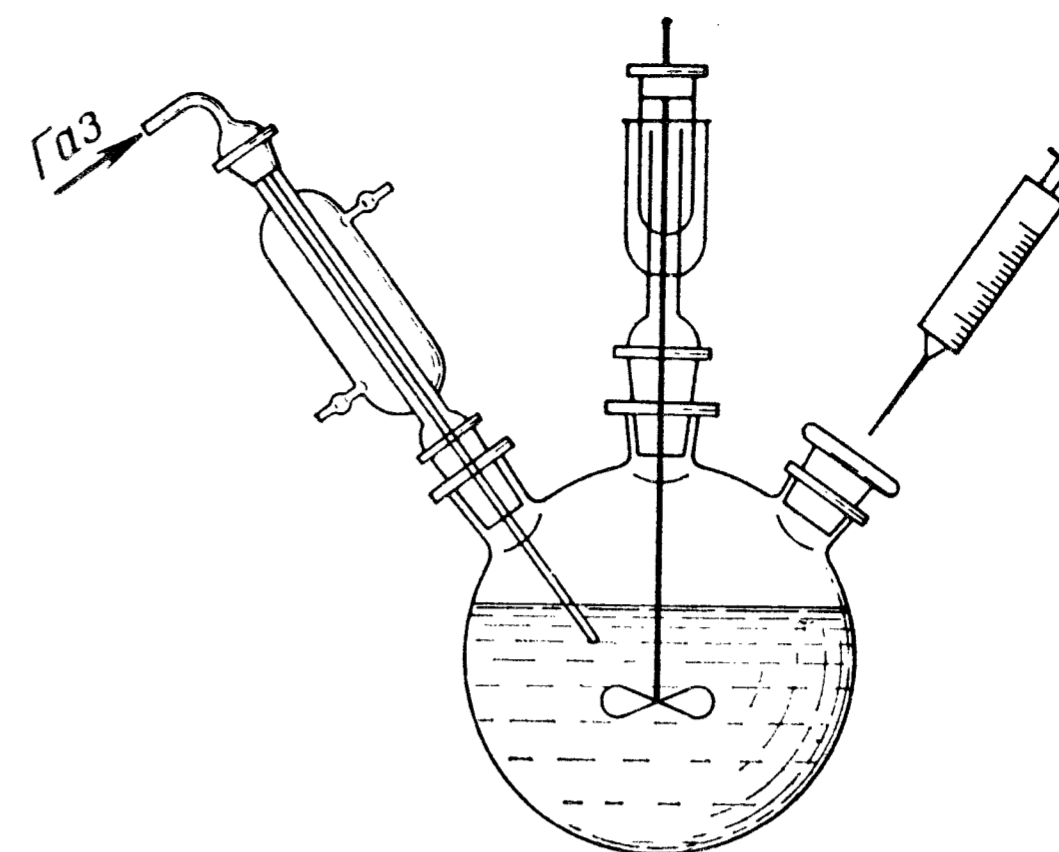


Рис. 1.1. Прибор для полимеризации

цилиндр мерный, стакан емкостью 50 см³, пипетка на 10 см³, электролитические ячейки, мерные колбы емкостью 50 и 200 см³, пробирки емкостью 10 см³ (25 шт.), секундомер, шпатель, часовое стекло.

Порядок работы: 1) проведение радикальной полимеризации акриламида при различных концентрациях инициатора; 2) определение содержания непрореагировавшего акриламида в пробах реакционной смеси полярографическим методом; 3) построение кинетических кривых полимеризации акриламида; 4) определение скорости реакции и оценка порядка реакции по инициатору.

Методика работы. В мерных колбах готовят 200 см³ 6,25%-го водного раствора акриламида и 50 см³ 0,125%-го водного раствора персульфата калия. В трехгорлую колбу емкостью 100 см³, снабженную электро-механической мешалкой с гидравлическим затвором, обратным холодильником, устройством для продувки инертного газа и отбора проб (рис. 1.1), наливают 40 см³ приготовленного раствора акриламида.

Реакционный раствор продувают инертным газом в течение 30 мин и при перемешивании термостатируют при 55 °С. После этого в реакционную колбу при помощи шприца на 10 см³ вводят 10 см³ раствора инициатора, принимая момент его ввода за начало полимеризации. Полимеризацию проводят в токе инертного газа при непрерывном перемешивании раствора. Через 2 мин после начала полимеризации отбирают пробу 0,1 см³ с помощью стеклянного шприца на 1 см³ с ценой деления 0,1 см³. Последующие пробы отбирают через каждые 5 мин в течение первого часа и через каждые 10 мин в течение второго.

Каждую отобранную пробу (0,1 см³) помещают в пробирку, содержащую 10 см³ фона (0,05 М водного раствора тетра-

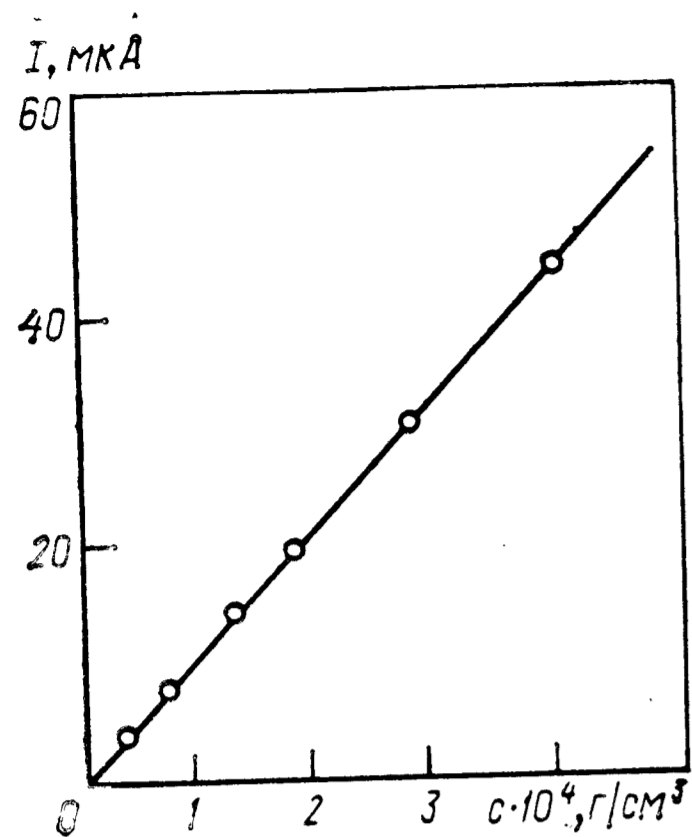


Рис. 1.2. Калибровочный график для определения концентрации акриламида c (I — диффузионный ток)

этиламмоний иодида), и определяют концентрацию акриламида. Перед снятием полярограмм исследуемый раствор помещают в электролитическую ячейку и продувают электролитическим водородом в течение 5 мин. Полярограмму акриламида записывают в интервале потенциалов от $-1,2$ до $-2,0$ В. Полученные полярограммы проб

реакционной смеси до полимеризации и в ходе ее обрабатывают, определяя концентрацию акриламида по калибровочному графику (рис. 1.2); результаты вносят в табл. 1.5.

Аналогичные опыты по полимеризации проводят при концентрациях инициатора 0,1, 0,075, 0,05%. Для приготовления растворов указанных концентраций в мерные колбы емкостью 50 см³ отбирают соответственно 8,6 и 4 см³ 0,125%-ного раствора персульфата калия и доливают до метки 6,25%-ным раствором акриламида.

Обработка результатов. На основании полученных данных табл. 1.5 строят кинетические кривые изменения концентрации акриламида при полимеризации в координатах $[M] - \tau$ соответствующие различным концентрациям инициатора. По тангенсу угла наклона касательной, проведенной к начальному участку кинетической кривой, определяют скорость полимеризации $[v \text{ моль}/(л \cdot с)]$ при различных концентрациях инициатора. По полученным данным строят график зависимости логарифма скорости полимеризации от логарифма концентрации инициатора в исследуемых растворах и определяют порядок скорости полимеризации по инициатору.

Задание. Написать схему реакций всех элементарных стадий процесса полимеризации акриламида, инициируемого персульфатом калия, и на основании найденного порядка реакции по инициатору сделать заключение о механизме обрыва цепей.

Работа 1.4. Полимеризация метилметакрилата в массе при различных температурах

Цель работы: определить влияние температуры на скорость полимеризации и оценить суммарную энергию активации процесса.

Таблица 1.5. Форма записи результатов

№ пробы п/п	Время отбора проб τ , мин	Диффузионный ток акриламида I , мкА	Концентрация акриламида $[M]$, моль/л

Реактивы: метилметакрилат, пероксид бензоила, толуол, петролейный эфир или гексан (гептан), инертный газ.

Приборы и посуда: пробирки с пришлифованными пробками емкостью 20—25 см³ (8 шт.), термостаты на 60, 65, 70, 75 °С, стаканы емкостью 100 см³ (8 шт.), пипетки на 10 см³, воронка Бюхнера, шпатель, стеклянные палочки, вакуум-сушильный шкаф.

Порядок работы: 1) проведение радикальной полимеризации метилметакрилата при различных температурах; 2) определение выхода полимера гравиметрическим методом; 3) определение суммарной энергии активации полимеризации.

Методика работы. Гравиметрический метод определения выхода полимера основан на выделении полимера из реакционной среды путем высаживания его в петролейный эфир или гексан (гептан), которые растворяют мономер и не растворяют полимер. Полимер выделяется в виде осадка, который промывают осадителем, а затем высушивают в вакуум-сушильном шкафу при 50—60 °С до постоянной массы и взвешивают на аналитических весах. По степени превращения мономера к данному моменту времени определяют скорость реакции. По значениям полученных скоростей полимеризации при различных температурах определяют константы скоростей и по температурной зависимости констант скоростей полимеризации в аррениусовских координатах оценивают суммарную энергию активации полимеризации.

Для приготовления 0,3%-го раствора инициатора в мономере в стеклянный стакан помещают 30 г метилметакрилата и 0,09 г пероксида бензоила. Навеску инициатора взвешивают на часовом стекле с точностью до четвертого знака после запятой. Приготовленный раствор разливают в восемь пробирок с пришлифованными пробками (по 3 см³), добавляют в каждую по 3 см³ толуола и реакционную смесь продувают инертным газом в течение 5 мин. В четыре термостата с температурами 60, 65, 70, 75 °С помещают по две пробирки с реакционной смесью. Контроль за ходом процесса ведут визуально по изменению вязкости реакционной смеси. *Работу проводить в защитной маске!* По достижении реакционной смесью 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 петролейным

Таблица 1.6. Форма записи результатов

Загрузка мономера, г	Температура полимеризации, °С	Время полимеризации τ , мин	Выход полимера x	
			г	%

эфиром (40—50 см³) для высаживания полимера. Высаженный полимер промывают 20 см³ осадителя на воронке Бюхнера, количественно переносят на предварительно взвешенное часовое стекло и высушивают в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы. Результаты вносят в табл. 1.6.

Обработка результатов. На основании табл. 1.6 рассчитывают скорость полимеризации [в моль/(л·с)] при различных температурах по значениям выхода полимера:

$$v = \frac{x \rho_m \cdot 1000}{\tau M_m 60 \cdot 100},$$

где x — выход полимера за время τ , %; ρ_m — плотность мономера, г/см³; M_m — масса 1 моль мономера, г/моль; τ — время полимеризации, мин.

Для полимеризации при каждой температуре находят значения константы скорости по формуле

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

Значения $[I]$ и $[M]$ (в моль/л) рассчитывают по формулам

$$[I] = \frac{G_{II} \cdot 1000}{V M_{II}},$$

где G_{II} — навеска инициатора, г; M_{II} — масса 1 моль инициатора, г/моль; V — общий объем реакционной массы, см³.

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

где G_M — навеска мономера, г; V — общий объем реакционной массы, см³; M_M — масса 1 моль мономера, г.

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

Задание. Написать схему реакций всех элементарных стадий процесса полимеризации метилметакрилата, инициируемого пероксидом бензоила, объяснить влияние температуры на скорость полимеризации.

Работа 1.5. Полимеризация стирола в массе в присутствии агента передачи цепи

Цель работы: провести полимеризацию стирола при различных концентрациях дигидроксибензилдисульфида, определить молекулярную массу полистирола вискозиметрическим методом и рассчитать константу передачи цепи на дигидроксибензилдисульфид.

Реактивы: стирол, дигидроксибензилдисульфид, этиловый спирт, бензол, азот (аргон).

Приборы и посуда: ампулы на 10 см³ или пробирки с шлифованными пробками (4 шт.), стаканы емкостью 100 см³ (4 шт.), термостат, вискозиметр с $d = 0,56$ мм, рефрактометр, бюксы (4 шт.), шпатель, часовое стекло.

Порядок работы: 1) проведение термической полимеризации стирола при различных концентрациях дигидроксибензилдисульфида; 2) определение выхода полимера в пробах реакционной смеси рефрактометрическим методом; 3) проведение вискозиметрических измерений и расчет молекулярных масс полимеров; 4) определение константы передачи цепи на дигидроксибензилдисульфид.

Методика работы. В четыре пробирки с шлифованными пробками (или ампулы) помещают по 10 г стирола и добавляют соответственно 0,2, 0,15, 0,1 и 0,05 г дигидроксибензилдисульфида. После растворения навесок из пробирок отбирают пробы 0,8 см³ для определения показателя преломления. Растворы продувают инертным газом в течение 3—5 мин и помещают в термостат при 99 ± 5 °С. Термостатирование продолжают в течение 2 ч до достижения сиропообразного состояния растворов. Затем пробирки быстро охлаждают, из каждой отбирают пробы в бюксы и определяют показатель преломления. Содержание полимера (в растворе) рассчитывают по формуле

$$x = 1,73 \cdot 10^3 \Delta n_D,$$

где Δn_D — разность между показателями преломления раствора до и после полимеризации.

Содержимое ампул высаждают в пятикратный избыток этилового спирта. Полученные полимеры сушат до постоянной массы и определяют для каждого при 20 °С удельную вязкость их бензольных растворов при разных концентрациях полимера (0,5; 0,25; 0,1875 и 0,125 г/100 см³). Методику вискозиметрических измерений см. в гл. 11. Предельное число вязкости $[\eta]$ определяют из графика зависимости $\eta_{уд}/c$ от c путем графического экстраполирования значений $\eta_{уд}/c$ к нулевой концентрации. Среднечисловую молекулярную массу полистирола определяют по формуле $\bar{M}_n = 184\,000 [\eta]^{1,4}$. Результаты вносят в табл. 1.7.

Таблица 1.7. Форма записи результатов

[S], моль/л	[M], моль/л	[S]/[M]	$[\eta]$, см ³ /г	\overline{M}_n	Степень полимеризации \overline{n}	$\frac{1}{\overline{n}}$

Обработка результатов. На основании полученных данных строят зависимость $1/\overline{n}=f([S]/[M])$, где [S], [M] — концентрация дигидроксидифенилдисульфида и мономера. По тангенсу угла наклона полученной прямой определяют значение константы передачи цепи на дигидроксидифенилдисульфид.

Задание. Написать схемы реакций всех элементарных стадий процесса полимеризации стирола в присутствии дигидроксидифенилдисульфида, сравнить значения молекулярных масс полимера, полученного при различных концентрациях дигидроксидифенилдисульфида и объяснить наблюдаемые различия.

Работа 1.6. Полимеризация метилметакрилата в различных растворителях

Цель работы: провести радикальную полимеризацию метилметакрилата в различных растворителях и оценить их влияние на молекулярную массу полимера.

Реактивы: метилметакрилат, азобисизобутиронитрил, тетрахлорид углерода, бензол, ацетон, петролейный эфир, хлороформ (или толуол).

Приборы и посуда: круглодонные колбы емкостью 100 см³ (3 шт.), шариковые холодильники (3 шт.), стаканы емкостью 100 и 250 см³, фарфоровые чашки (3 шт.), вискозиметр с $d=0,56$ мм, секундомер, термостат, вакуум-сушильный шкаф, шпатель, часовое стекло.

Порядок работы: 1) проведение радикальной полимеризации метилметакрилата в различных растворителях; 2) определение выхода полимера; 3) определение предельного числа вязкости растворов полимеров и расчет молекулярных масс полимеров.

Методика работы. В стакан помещают 30 г метилметакрилата и 0,3 г инициатора. Полученный раствор делят на 3 равные части и загружают в три круглодонные колбы. Затем в каждую колбу наливают по 40 г одного из растворителей (тетрахлорид углерода, бензол, ацетон), соединяют их с обратными холодильниками и помещают в термостат при 70°C. Реакцию ведут в течение 3 ч. По окончании реакции колбы охлаждают и полимеры высаждают в 5—7-кратный избыток петролейного эфира в стеклянном стакане емкостью 250 см³. Полученные полимеры помещают в фарфоровые чашки и сушат в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы. Вискозиметрические измерения (см. гл. 11) проводят в растворе хлороформа (или

Таблица 1.8. Форма записи результатов

Растворитель	$[\eta]$, см ³ /г	\overline{M}	Выход полимера, %

толуола) при 20°C при различных концентрациях полимера (0,5; 0,25; 0,1875; 0,125 и 0,1%). Предельное число вязкости $[\eta]$ определяют из графика зависимости $\eta_{уд}/c$ от c путем графического экстраполирования значений $\eta_{уд}/c$ к нулевой концентрации. Молекулярную массу полимера определяют по формуле $[\eta]=KM^\alpha$. При вискозиметрических измерениях в хлороформе $K=0,63 \cdot 10^{-4}$, $\alpha=0,8$ (в толуоле $K=0,71 \cdot 10^{-4}$; $\alpha=0,73$). Результаты измерений вносят в табл. 1.8.

Задание. Написать схемы реакций всех элементарных стадий процесса полимеризации метилметакрилата, инициируемого азобисизобутиронитрилом, объяснить влияние природы растворителя на выход полимера и его молекулярную массу.

Работа 1.7. Полимеризация метилметакрилата в суспензии

Цель работы: провести суспензионную полимеризацию метилметакрилата в присутствии пероксида бензоила и определить содержание в полимере остаточного мономера.

Реактивы: метилметакрилат, пероксид бензоила, поливиниловый спирт (ПВС), тетрахлорид углерода (или хлороформ), вода дистиллированная, KBrO₃, KBr, 10%-й раствор KI, соляная кислота ($\rho=1,19$ г/см³), раствор Na₂S₂O₃.

Приборы и посуда: пробирка с тубусом емкостью 250 см³, мешалка с гидрозатвором, холодильник шариковый, стакан емкостью 100 см³, стеклянная баня на 1000 см³, электрическая плитка, сушильный шкаф, воронка Бюхнера с колбой Бунзена, коническая колба с шлифованной пробкой емкостью 500 см³ (3 шт.), шпатель, часовое стекло.

Порядок работы: 1) проведение суспензионной полимеризации метилметакрилата; 2) определение содержания остаточного мономера в полимере иодометрическим методом.

Методика работы. Собирают установку в соответствии с рис. 1.3. В пробирку с тубусом загружают 0,4 г ПВС и 60 см³ дистиллированной воды. Пробирку помещают в водяную баню с температурой 70°C и перемешивают до полного растворения ПВС. В стакан емкостью 100 см³ вводят 10 г метилметакрилата и навеску инициатора 0,15 г. Затем в пробирку с тубусом загружают раствор инициатора в мономере, включают механическую мешалку, регулируя ее скорость так, чтобы капли мономера равномерно распределялись по всему объему реакционной смеси. После этого температуру водяной бани повышают

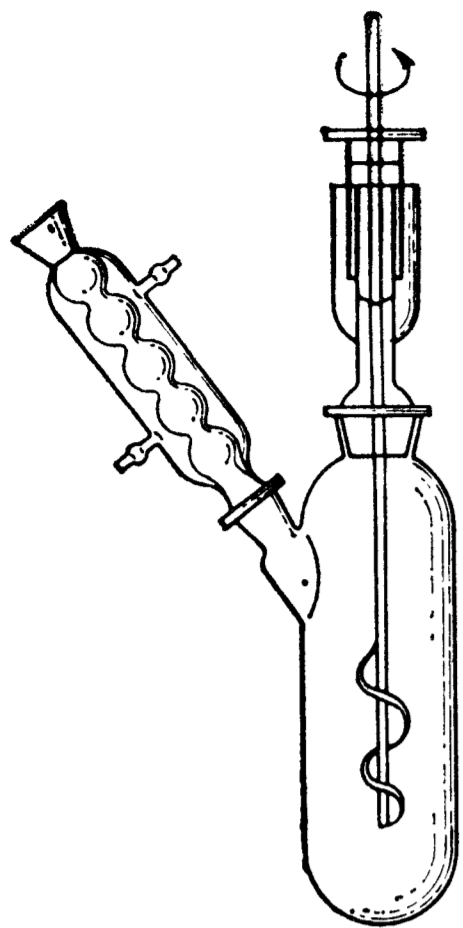


Рис. 1.3. Прибор для суспензионной полимеризации

до $80 \pm 3^\circ\text{C}$ и проводят полимеризацию в течение 1,5 ч. После окончания полимеризации пробирки с суспензией охлаждают при перемешивании до комнатной температуры, включают мешалку и разбирают установку. Полимер отделяют от маточного раствора на воронке Бюхнера, многократно промывают водой и высушивают при $50\text{--}60^\circ\text{C}$.

Далее определяют содержание остаточного мономера в полимере. Для этого в две конические колбы с пришлифованными пробками помещают навески полимера (1—2 г), взвешенные на аналитических весах, и добавляют 20 см^3 тетраоксида углерода (или хлороформа). В третьей конической колбе проводят контрольный опыт (без навески полимера). После растворения навесок полимера во все колбы добавляют по 50 см^3 бромидброматного раствора ($1,666\text{ КВгО}_3$ и $5,939\text{ КВг}$ в 1000 см^3 воды) и по 10 см^3 концентрированной соляной кислоты, закрывают колбы пришлифованными пробками, осторожно взбалтывают и оставляют на 20 мин на рассеянном свете. Затем в каждую колбу быстро приливают по 10 см^3 10%-го раствора KI, колбы встряхивают и добавляют 150 см^3 дистиллированной воды. Выделившийся иод оттитровывают 0,1 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до обесцвечивания (в конце титрования добавляют несколько капель раствора крахмала). Содержание метилметакрилата x в полимере [в % (масс.)] определяют по формуле

$$x = \frac{(a - b)K \cdot 0,0079 \cdot 100 \cdot 100}{159,9\text{ г}}$$

где a и b объем 1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованного на титрование контрольной и анализируемой проб соответственно, мл; K — поправка к титру 0,1 н. тиосульфата натрия; 0,0079 — количество брома, соответствующее 1 см^3 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; 159,9 — теоретическое бромное число; g — навеска полимера, г.

Задание. Написать схемы реакций всех элементарных стадий процесса полимеризации метилметакрилата, инициируемого пероксидом бензоила, и оценить выход полимера.

Работа 1.8. Полимеризация стирола в эмульсии

Цель работы: провести эмульсионную полимеризацию стирола в присутствии персульфата аммония и оценить изменение выхода полимера во времени.

Реактивы: стирол, персульфат аммония, вода дистиллированная, соляная кислота ($\rho = 1,19\text{ г/см}^3$), реактив Кауфмана, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Приборы и посуда: колба трехгорлая круглодонная емкостью 250 см^3 , мешалка с затвором, шариковый холодильник, коническая колба с пришлифованной пробкой емкостью 500 см^3 , пипетка на 5 см^3 , термостат, колба Бунзена и воронка Бюхнера, термошкаф, мерный цилиндр на 25 см^3 , бюретка.

Порядок работы: 1) проведение эмульсионной полимеризации стирола; 2) определение содержания свободного мономера в пробах реакционной смеси по методу Кауфмана.

Методика работы. В трехгорлую колбу (см. рис. 1.1) помещают 100 см^3 дистиллированной воды, растворяют в ней 0,7 г персульфата аммония и добавляют 30 г стирола. Включают мешалку, пропускают охлаждающую воду через обратный холодильник и нагревают колбу на водяной бане до 70°C . Через каждый час отбирают пипеткой пробу реакционной массы для анализа содержания стирола и повышают температуру бани до 80°C . Реакцию проводят в течение 5—6 ч, отбирая через каждый час пробы для анализа объемом 2 см^3 . По окончании реакции в колбу добавляют 10 см^3 концентрированной соляной кислоты и при нагревании и перемешивании проводят коагуляцию полимера. Полученный полистирол отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают водой до нейтральной реакции промывных вод и сушат до постоянной массы в вакуум-сушильном шкафу при $60\text{--}65^\circ\text{C}$.

Содержание стирола определяют с помощью реактива Кауфмана. Для приготовления реактива Кауфмана в 1000 см^3 метилового спирта растворяют 130 г бромида калия. Раствор отфильтровывают и добавляют в него $5,1\text{ см}^3$ брома, после чего выдерживают в течение 14—15 сут. В две конические колбы помещают по 2 см^3 пробы эмульсии, приливают из бюретки по 50 см^3 реактива Кауфмана, взбалтывают и оставляют в течение 10—15 мин. После этого в каждую колбу из мерного цилиндра прибавляют 20 см^3 10%-го раствора KI, разбавляют равным количеством воды, перемешивают и через 15 мин оттитровывают выделившийся иод 0,1 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Параллельно ставят контрольный опыт (без пробы). Содержание стирола [в % (масс.)] рассчитывают по формуле

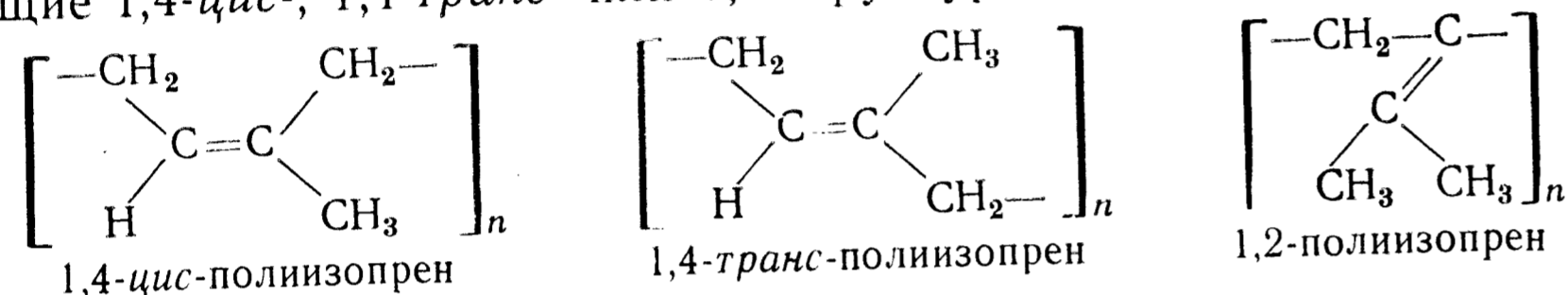
$$x = \frac{(a - b)K \cdot 0,0052 \cdot 100}{g},$$

где a и b объем 0,1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованного на титрование контрольной и анализируемой проб соответственно, мл; K — поправка к титру 0,1 н. тиосульфата натрия; g — навеска стирола в отобранном объеме пробы, г; 0,0052 — масса стирола, соответствующая 1 см^3 0,1 н. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

На основании полученных данных строят кинетическую кривую изменения содержания стирола в ходе реакции и определяют выход полимера во времени.

ственно ниже, поэтому они проводятся при низких температурах, часто отрицательных. Образующийся при этом полимер характеризуется высокой упорядоченностью структуры. Однако вследствие существования в реакционной системе ионных центров различного типа, а также изменения их относительного содержания с повышением температуры, при изменении диссоциирующей и сольватирующей способности среды процессы ионной полимеризации осложняются различными сопутствующими эффектами (изомеризация, димеризация, образование нестереорегулярного полимера и др.).

Современные методы ионной полимеризации позволяют регулировать размеры и строение образующихся макромолекул, получать полимеры определенной конфигурации. Например, используя при полимеризации диенов различные иницирующие системы, получают полимеры, преимущественно содержащие 1,4-*цис*-, 1,4-*транс*- или 1,2-структуры:



Изменяя природу иона или противоиона в гетерополярном инициаторе, можно направить его действие на раскрытие определенных связей в мономере $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}-\text{C}$.

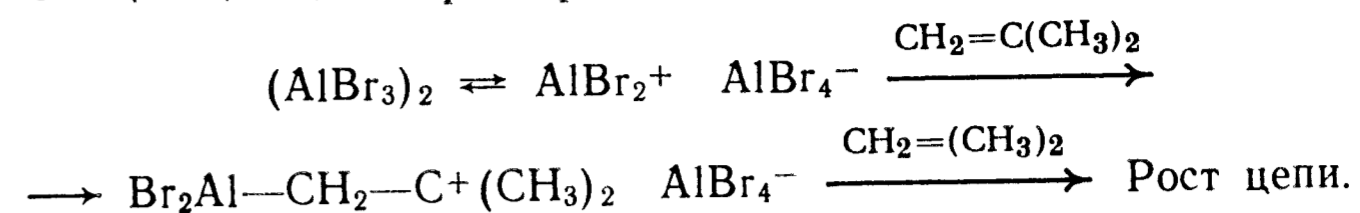
Ионоактивные инициаторы способны инициировать полимеризацию многих мономеров, не полимеризующихся по радикальному механизму (гомологи этилена, диены, гетероциклические соединения).

КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Катионную полимеризацию инициируют катионами, образующимися при взаимодействии протонных кислот (серной, хлорной, трифторуксусной), кислот Льюиса (BF_3 , SnCl_4 , TiCl_4 , AlBr_3) с водой, спиртами, галогеналкилами и др. Катионные инициаторы представляют собой чаще всего поляризованные молекулы или ионные пары. Способность винилового мономера к реакциям роста цепи по катионному механизму зависит от степени нуклеофильности двойной связи и возможности образования нуклеофильными группами мономера необратимых комплексов с электрофильными агентами (катионом или кислотой Льюиса).

Рассмотрим схему катионной полимеризации изобутилена. Иницирование полимеризации и рост цепи в присутствии ка-

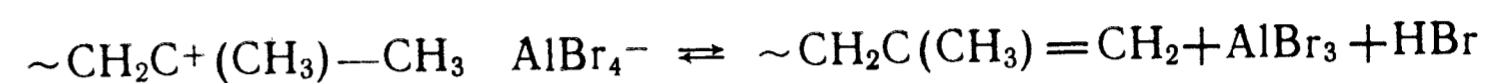
тализатора Фриделя — Крафтса (AlBr_3) протекает вследствие самодиссоциации димера бромида алюминия:



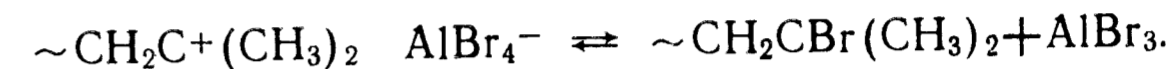
Обрыв цепи может происходить в результате внутримолекулярного перехода протона:



или



При этом возможна также рекомбинация ионной пары:



Соотношение различных типов центров в катионоактивных системах зависит от диэлектрической проницаемости среды ϵ , основности компонентов и наличия примесей, способных взаимодействовать с инициатором. Иногда в ходе полимеризации происходит заметное изменение соотношения между активными центрами, находящимися в виде ионных пар и свободных ионов, что фиксируется по изменению ϵ . Скорость роста цепи при образовании свободного иона больше, чем в случае ионной пары примерно в 10^6 раз (в анионной полимеризации примерно в 10^3 раз). Кроме того, активные центры могут находиться в несольватированной форме, а также в форме, сольватированной мономером, полимером и растворителем. Уравнение баланса активных центров в момент времени t для этой системы имеет вид:

$$[A'_0] = [A'] + (k_M[A'][M] + k_{\Pi}[A'][\Pi] + k_S[A'][S])t,$$

где k_M , k_{Π} , k_S — константы скорости комплексообразования центров с мономером, полимером и растворителем; $[A']$ — концентрация несольватированных центров; $[A'_0]$ — общая концентрация активных центров.

При росте цепи преимущественно на центрах, сольватированных мономером, уравнение скорости полимеризации для данной системы можно записать следующим образом:

$$-dM/dt = k_p[M][A'_M] = \frac{k_p k_M [M]^2 [A'_0]}{1 + k_M[M] + k_{\Pi}[\Pi] + k_S[S]}$$

Отсюда следует, что константа скорости роста цепи k_p зависит от концентрации и сольватирующей способности всех компонентов системы.

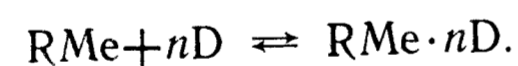
Процессы катионной полимеризации используются в промышленности для получения полиизобутилена, бутилкаучука, поливинилизобутилового эфира, сополимеров этиленоксида, а также большого числа разнообразных олигомерных продуктов.

АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

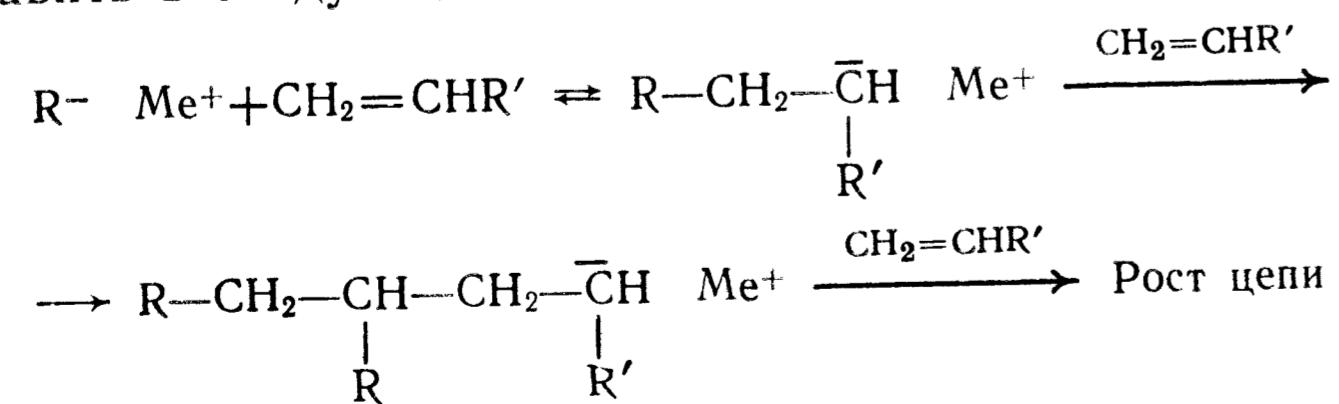
При анионной полимеризации образование макромолекул происходит под действием иона, который заряжен отрицательно. Рост цепи протекает за счет раскрытия связей $C=C$, $C=O$, $C=N$ и др. В качестве иницирующих агентов используют щелочные металлы и производные щелочноземельных металлов, в основном металлалкилы. В реакцию анионной полимеризации могут вступать как полярные, так и неполярные мономеры — акрилонитрил, эфиры акриловой и метакриловой кислот, стирол, этиленоксид, альдегиды. Эти процессы характеризуются большим разнообразием механизмов реакции и кинетических схем. В каждом конкретном случае выбор инициатора и условий проведения процесса обусловлен необходимостью синтеза полимера определенной структуры и молекулярно-массового распределения.

Активность анионного катализатора — металлалкила MeR находится в прямой зависимости от полярности связи $Me-C$. Иницирующий агент может непосредственно присоединиться к мономеру или возникать за счет переноса электрона от атома металла на мономер без присоединения к растущей цепи. Особенностью анионной полимеризации неполярных мономеров является ассоциация катализатора и растущих цепей в неполярных растворителях и диссоциация ионных пар на свободные ионы в полярных средах.

Полимеризация неполярных мономеров (стирола, бутадиена, изопрена) в углеводородных растворителях нередко сопровождается индукционными эффектами вследствие недостаточной скорости иницирования. Эти эффекты можно исключить введением в систему промоторов электронодонорного типа, которые образуют с инициатором стехиометрические комплексы:

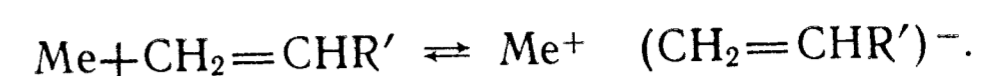


Присутствие электронодатора в координационной сфере металла приводит к обеднению электронами и ослаблению связи $Me-C$. В реакциях, протекающих с разрывом связи $Me-C$, это равнозначно повышению активности катализатора. Схему анионной полимеризации в присутствии металлалкила можно представить в следующем виде:

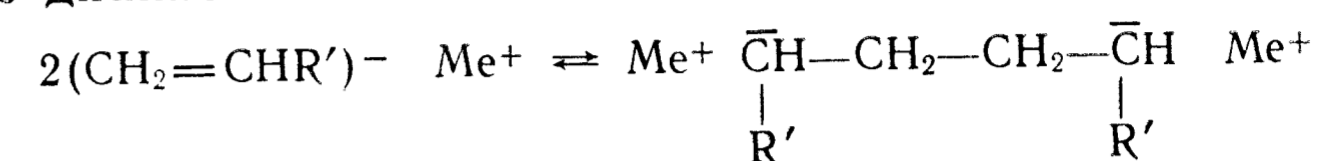


где $R' = -C_6H_5, -CN, -COOR$.

В присутствии щелочного металла анион-радикал образуется за счет переноса электрона от металла к молекуле мономера:



Рекомбинация аниона приводит к образованию реакционноспособного дианиона:



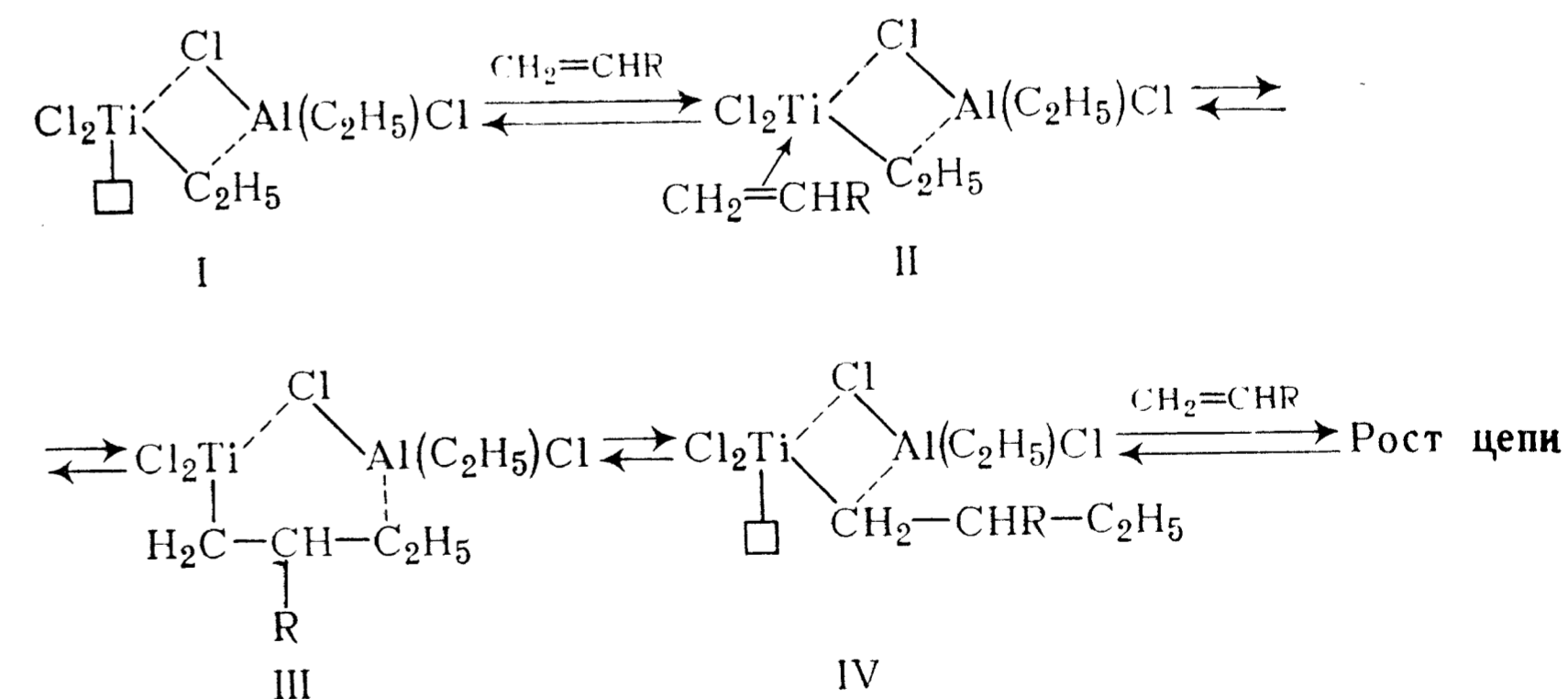
Вследствие незначительности вклада реакций ограничения роста цепи в анионной полимеризации уравнение скорости роста цепи можно записать так:

$$v_p = k_p [I]^\alpha [M]^\beta,$$

где k_p — константа скорости роста цепи; $[I]$ и $[M]$ — концентрации инициатора и мономера; α и β — порядок реакции по инициатору и мономеру.

ИОННО-КООРДИНАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Если акту внедрения мономера в растущую полимерную цепь предшествует акт его координации на активном центре, то такой процесс называют ионно-координационным. Типичными катализаторами ионно-координационной полимеризации являются соединения переходных металлов d-группы (Ti, V, Cr), образующие при взаимодействии с алюминийалкилом σ -связь (I) металл — углерод, но сохраняющие способность к образованию π -связи (II):

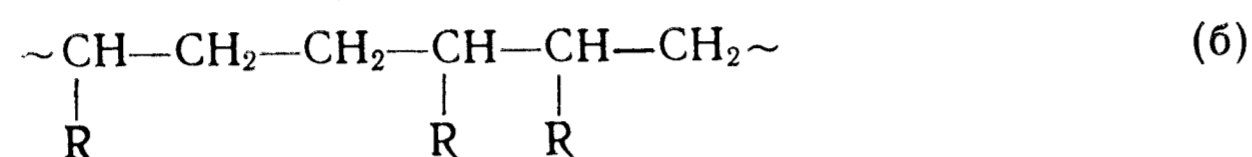
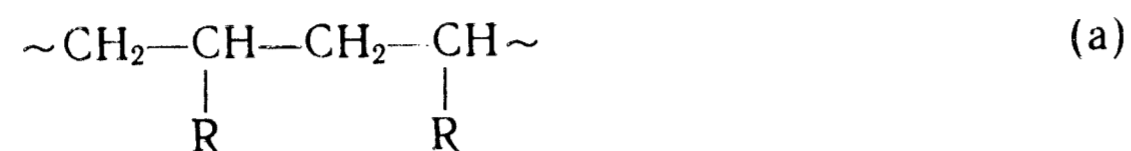


где \square — вакантное координационное место

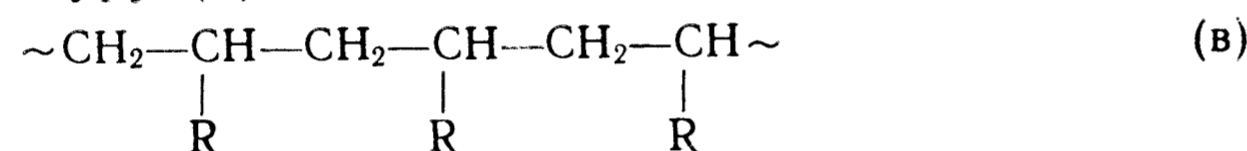
В акте координации мономер выступает в роли донора π -электронов, а переходный металл катализатора Ti, благодаря

наличие вакантных d -орбиталей, является акцептором (II). Образование π -комплекса мономер — Ti приводит к ослаблению связи Ti—C, внедрение мономера по этой связи облегчается (III).

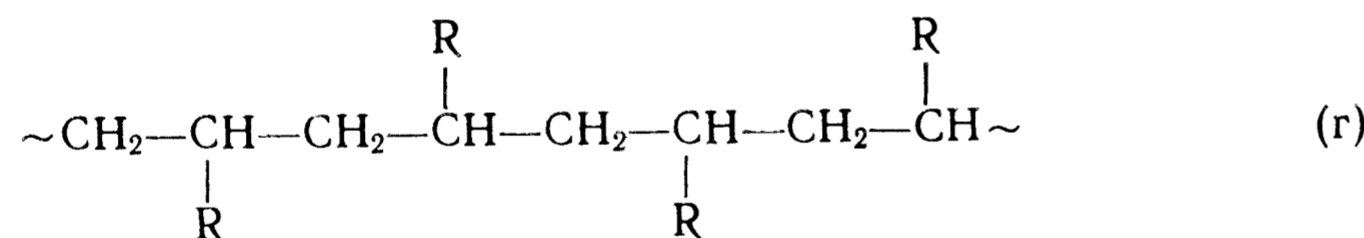
Рост цепи осуществляется путем внедрения мономера по типу «голова к хвосту» (а), что связано с преодолением относительно низких активационных барьеров, чем при присоединении по типу «голова к голове» или «хвост к хвосту» (б):



Акт координирования приводит к определенной ориентации молекулы мономера, обеспечивая раскрытие двойной связи и отбор строго определенной конфигурации мономера при внедрении в полимерную цепь. В этом случае полимерная цепь, состоящая из асимметричных звеньев, имеет регулярную изотактическую структуру (в):



Если отбираемые в акте внедрения конфигурации мономера противоположны и чередуются регулярно, то образуется стереорегулярная синдиотактическая последовательность (г):



Макромолекулы, образующиеся в результате случайного отбора конфигураций мономера, называются атактическими или нестереорегулярными. Стереоспецифичность действия каталитических систем типа Циглера — Натта обусловлена влиянием лигандного окружения в координационной сфере переходного металла, тогда как в реакциях радикальной и ионной полимеризации стереорегулирование осуществляется концевым звеном растущей макроцепи. Таким образом, инициирование стереоспецифической полимеризации протекает по трехстадийному механизму — координации, ориентации и внедрения.

Полимеризации мономера на катализаторе ионно-координационного типа способствует повышенная электронная плотность двойной связи и отсутствие стерического фактора. Поэтому, хотя электронная плотность двойной связи у этилена меньше, чем у пропилена или 3-метилбутена-1, скорость полимеризации

этилена значительно выше (более чем на порядок). Каталитические системы Циглера — Натта широко используются для полимеризации этилена, пропилена, диенов и некоторых полярных и гетероциклических мономеров. В этих процессах интенсивность реакций ограничения роста цепи зависит от температуры. Молекулярную массу образующегося полимера регулируют также введением в реакционную среду агентов передачи цепи — водорода и алюминийгидрида.

Синтез полимера в ионно-координационной системе представляет собой многостадийный процесс, приводящий к образованию линейной макроцепи. Скорость роста цепи определяется из выражения:

$$v_p = k_p [I]^\alpha [M]^\beta,$$

где k_p — константа скорости роста цепи; $[I]$ и $[M]$ — концентрации инициатора и мономера; α и β — порядок реакции по инициатору и мономеру.

Константу скорости роста цепи можно определить, используя зависимость

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{v_0}{v_p} + \frac{1}{k_p[M]t},$$

где \bar{P}_n — среднечисловая степень полимеризации; v_0/v_p — отношение скоростей реакций ограничения и роста цепи; t — время реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа 2.1. Анионная полимеризация гексаметилен-1,6-диизоцианата, инициированная гексаэтилтриамидофосфитом

Цель работы: получить олигомер гексаметилендиизоцианата методом анионной полимеризации в массе при различных концентрациях катализатора, определить его выход и растворимость в различных растворителях.

Реактивы: гексаметилендиизоцианат (ГМДИ) свежеперегнанный, гексаэтилтриамидофосфит (ГЭТАФ) свежеперегнанный, абсолютный диэтиловый эфир или гексан, ацетон, диметилформамид, хлорбензол, 0,2 н. раствор диэтиламина в ацетоне, 0,1 н. раствор соляной кислоты, бромфеноловый синий.

Приборы и посуда: пробирки емкостью 20 см³ с пришлифованными пробками (3 шт.), конические колбы с пришлифованными пробками емкостью 100 см³ (10 шт.), пипетка на 0,1 см³, пипетки на 10 см³ (2 шт.), стаканы емкостью 100 см³ (3 шт.), стеклянные палочки (4 шт.), бюретка на 50 см³, вакуум-сушильный шкаф.

При работе с изоцианатами следует пользоваться резиновыми перчатками и реакцию проводить под тягой!

Порядок работы: 1) проведение анионной полимеризации гексаметилен-1,6-диизоцианата при различных концентрациях катализатора; 2) определение содержания изоцианатных групп

в пробах реакционной смеси в ходе полимеризации; 3) построение кинетических кривых полимеризации; 4) определение растворимости олигомера.

Методика работы. Полимеризацию ГМДИ в массе проводят в пробирках. В пробирку наливают 10,8 г ГМДИ и 0,03 г ГЭТАФ. Реакционную смесь перемешивают взбалтыванием, термостатируют при 20 °С и проводят полимеризацию в течение 5 ч. Ход реакции полимеризации контролируют по изменению содержания изоцианатных групп. Для этого периодически через каждые 0,5 ч отбирают пробы реакционной массы по 0,1—0,3 г. Через 5 ч после начала реакции олигомер отделяют от мономера осаждением сухим диэтиловым эфиром или гексаном. Для этого реакционную массу переносят во взвешенный стакан, содержащий 50 см³ осадителя, тщательно перемешивают стеклянной палочкой и дают отстояться. Верхний жидкий слой — растворитель с мономером отделяют от олигомера декантацией и тщательно промывают 2—3 раза диэтиловым эфиром или гексаном. Выделенный олигомер высушивают в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы.

Аналогичный опыт проводят при концентрации ГЭТАФ 0,5% (0,05 г) и 1,0% (0,1 г).

Для определения содержания изоцианатных групп в чистую и сухую коническую колбу емкостью 100 см³, взвешенную на аналитических весах, помещают пробу реакционной смеси. Колбу плотно закрывают пробкой и при повторном взвешивании определяют массу пробы. Затем в колбу пипеткой вводят 10 см³ 0,2 н. раствора диэтиламина в ацетоне и осторожно перемешивают содержимое взбалтыванием до полного растворения навески. Затем полученный раствор титруют при перемешивании 0,1 н. раствором соляной кислоты в присутствии индикатора — бромфенолового синего до полного перехода синей окраски в зеленовато-желтую. Параллельно проводят контрольное титрование (без пробы) 10 см³ 0,2 н. раствора диэтиламина.

Обработка результатов. По результатам титрования рассчитывают содержание изоцианатных групп:

$$[\text{NCO}] = \frac{(a - b) \cdot 0,0042 \cdot 100}{g},$$

где a и b — количество 0,1 н. раствора соляной кислоты, израсходованной на титрование контрольной и анализируемой проб соответственно, мл; 0,0042 — количество изоцианатных групп, соответствующее 1 см³ 0,1 н. раствора соляной кислоты, г; g — навеска пробы, г.

Полученные значения вносят в табл. 2.1.

На основании полученных данных строят кинетическую кривую изменения содержания изоцианатных групп в ходе полимеризации при различных концентрациях катализатора.

Таблица 2.1. Форма записи результатов

№ пробы	Время реакции, мин	Навеска, г	Количество 0,1 н. HCl, израсходованной на титрование 0,2 н. диэтиламина, см ³	Количество 0,1 н. HCl, израсходованной на титрование пробы, см ³	[NCO], %

Задание. Написать схему реакции анионной полимеризации гексаметилендиизоцианата, проанализировать влияние катализатора на кинетические кривые расхода изоцианатных групп при полимеризации и сделать выводы о растворимости полученного олигомера.

Работа 2.2. Катионная полимеризация α -метилстирола, инициированная серной кислотой

Цель работы: получить поли- α -метилстирол в растворе метиленхлорида в присутствии серной кислоты, определить его выход и молекулярную массу.

Реактивы: α -метилстирол, серная кислота, метиленхлорид, бензол, этиловый спирт, сухой лед, дистиллированная вода, инертный газ.

Приборы и посуда: трехгорлая колба емкостью 100 см³, электромеханическая мешалка, водяная баня, стаканы емкостью 200 и 500 см³ (по 2 шт.), бюретка на 50 см³, градуированная пипетка на 0,1 см³, воронка Бюхнера, шпатель, часовое стекло.

Порядок работы: 1) проведение катионной полимеризации α -метилстирола в присутствии серной кислоты; 2) определение выхода полимера гравиметрическим методом; 3) определение молекулярной массы полимера вискозиметрическим методом.

Методика работы. Тщательно высушенную трехгорлую колбу емкостью 100 см³, снабженную мешалкой, термометром, с вводом и выводом для инертного газа, продувают инертным газом в течение 30 мин и охлаждают в токе инертного газа в банке со смесью сухого льда и этилового спирта до —70 °С. В колбу вводят 10 см³ предварительно очищенного и осушенного α -метилстирола и 50 см³ метиленхлорида. Затем в колбу при перемешивании вводят пипеткой, градуированной на 0,1 см³, 0,4 см³ конц. H₂SO₄. Небольшой разогрев смеси свидетельствует о начале полимеризации. После 3 ч реакции полученный вязкий раствор полимера осторожно приливают в стакан емкостью 500 см³, содержащий 400 см³ этилового спирта. Выпавший осадок фильтруют и промывают на фильтре этиловым спиртом. Полимер переосаждают из 2%-го бензольного раствора в этиловый спирт и высушивают до постоянной массы в вакуум-сушильном шкафу при 50 °С.

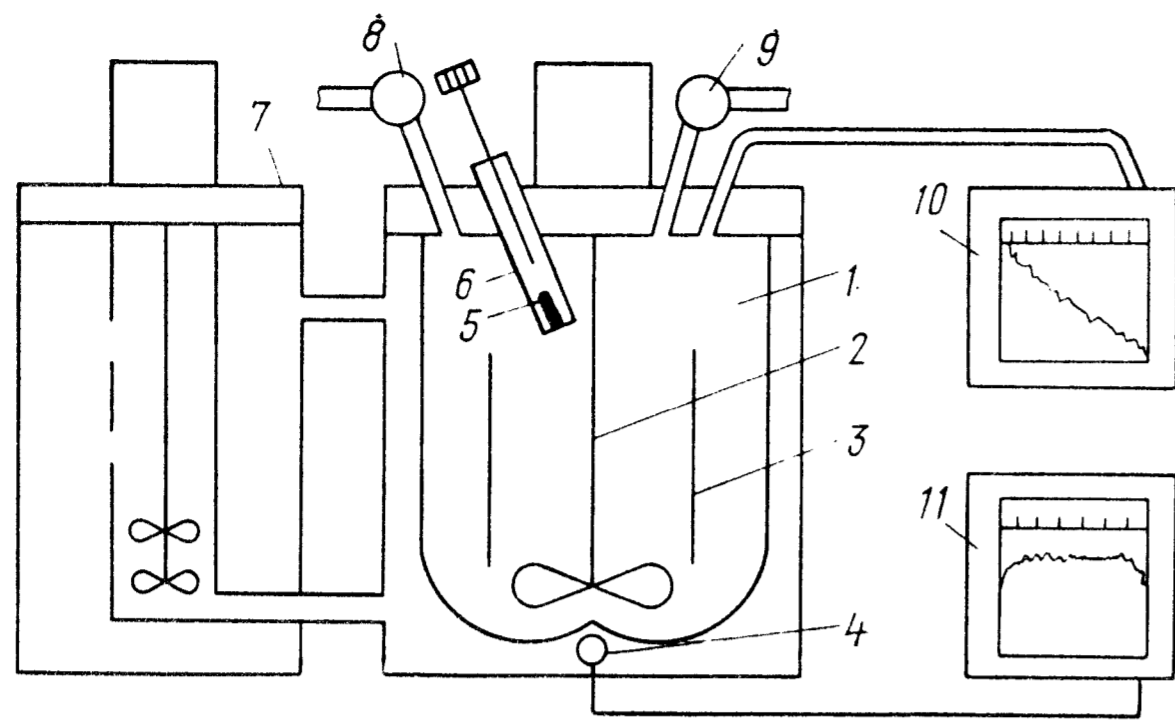


Рис. 2.1. Установка для полимеризации газообразных мономеров
 1 — реактор; 2 — электромеханическая мешалка; 3 — диффузор; 4 — термопара; 5 — ампула с катализатором; 6 — дозатор; 7 — термостат; 8 — кран для сброса давления и вакуумирования; 9 — клапан для подачи этилена; 10 — записывающий манометр; 11 — КСП

Вискозиметрические измерения (см. гл. 11) проводят в растворе толуола при 25 °С при различных концентрациях полимера (0,5; 0,25; 0,1875; 0,125 и 0,1%). Характеристическую вязкость растворов определяют из графической зависимости $\eta_{уд}/c$ от c (см. гл. 11).

Средневязкостную молекулярную массу полимера определяют по формуле

$$[\eta] = 7,8 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,73}$$

Задание. Написать схему реакции катионной полимеризации α -метилстирола и оценить выход образующегося полимера.

Работа 2.3. Ионно-координационная полимеризация этилена, инициированная бис(трифенилсилил)хроматом

Цель работы: определить скорость ионно-координационной полимеризации газообразного этилена по изменению давления в ходе процесса, оценить порядок реакции по мономеру и определить константу скорости полимеризации.

Реактивы: этилен, бис(трифенилсилил)хромат — катализатор, дозированный в запаянные ампулы, инертный газ, этиловый спирт, дистиллированная вода.

Приборы и посуда: установка для полимеризации газообразных мономеров под давлением (рис. 2.1), стаканы мерные емкостью 500 см³ (2 шт.), магнитная мешалка, двурога ампула на 50 см³ (2 шт.), вакуум-сушильный шкаф, воронка Бюхнера, шпатель.

Порядок работы: 1) проведение ионно-координационной полимеризации этилена в подвижном слое катализатора при различных концентрациях мономера; 2) дезактивация катализатора; 3) определение скорости полимеризации, порядка реакции по мономеру и константы скорости процесса.

Таблица 2.2. Форма записи результатов

t , мин	T , °С	P , МПа

Методика работы. Установка для полимеризации (см. рис. 2.1) состоит из реактора емкостью 3000 см³ 1, снабженного рубашкой для термостатирования, электромеханической мешалкой 2, диффузором 3, в полости которого создается циркуляция образующегося полимера, ампулой с катализатором 5, помещенной в дозатор 6, и кранами для сброса давления 8 и подачи этилена 9.

В герметично закрытый и термостатированный при 90 °С реактор 1 включением клапана 9 вводят этилен до давления 2,0 МПа и выдерживают при этом давлении в течение 0,5 ч с целью проверки герметичности. Снижение давления не должно превышать более 0,01 МПа за 0,5 ч. Если обнаружена течь, ее следует устранить. При герметичности реактора сбрасывают давление открыванием крана 8, закрывают кран и вновь вводят этилен до 2,0 МПа. Продувку реактора этиленом производят 3 раза. Затем сбрасывают давление в реакторе до 0,02 МПа, включают мешалку и штоком дозатора 6 разбивают ампулу с катализатором 5. Включением клапана 9 вводят в реактор этилен до давления 2,0 МПа.

Ход полимеризации фиксируется записывающим манометром 10, а температура реакции контролируется с помощью КСП 11 (датчик — хромель-копелевая термопара 4). В случае невозможности автоматической записи давления и температуры их фиксируют через каждые 10 мин в течение всего процесса (1,5 ч). Полученные данные вносят в табл. 2.2.

Полимеризацию проводят до полного израсходования этилена в реакторе (остаточное давление не выше 0,05 МПа). Выключают мешалку, сбрасывают остаточное давление в реакторе до атмосферного, вскрывают крышку реактора и тщательно извлекают полимер.

Порошок полиэтилена помещают в стакан емкостью 500 см³, приливают 100 см³ этилового спирта и перемешивают магнитной мешалкой в течение 1 ч для дезактивации катализатора. Полимер отфильтровывают на воронке Бюхнера, помещают в стакан емкостью 500 см³, заливают 250 см³ дистиллированной воды и интенсивно перемешивают 10 мин. Затем отключают мешалку и дают отстояться 0,5 ч. Частицы полимера всплывают вверх, а стеклянные осколки ампулы остаются на дне. Осторожно снимают полимер с поверхности водного слоя, повторно фильтруют и сушат в вакуум-сушильном шкафу при 60 °С

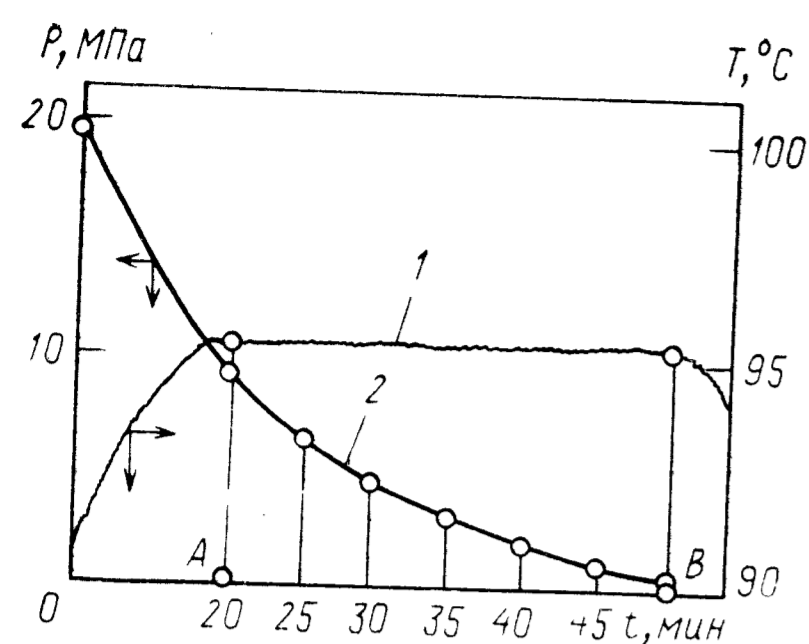


Рис. 2.2. Изменение температуры (1) и давления (2) в реакторе в ходе полимеризации этилена в нестационарном режиме

до постоянной массы. При расчете выхода полимера необходимо учитывать массу содержащегося в нем катализатора.

Обработка результатов.

Обработку диаграмм изменения температуры и давления (рис. 2.2) в реакторе начинают с выбора временной области, в которой соблюдается относительное постоянство температурного режима полимеризации (AB). Кривую уменьшения давления $P=f(t)$ в выбранной области разбивают на равные участки по времени и для каждого участка определяют скорость полимеризации v и среднее давление $P_{\text{ср}}$. По найденным значениям v рассчитывают скорость полимеризации v' , отнесенную к единице катализатора:

$$v' = v/q_k$$

(q_k — навеска катализатора, моль).

Результаты расчетов вносят в табл. 2.3.

По данным табл. 2.3 строят график зависимости $\lg v' = f(\lg P_{\text{ср}})$ и по тангенсу угла наклона прямой определяют порядок реакции n по мономеру (по давлению), а по величине отрезка, отсекаемого прямой $\lg v' = \lg K + n \lg P_{\text{ср}}$ на ординате, определяют логарифм константы скорости полимеризации и после расчета антилогарифма находят значение константы скорости полимеризации, выраженной в л/(моль·мин).

Задание. Написать в общем виде схему реакции ионно-координационной полимеризации этилена и объяснить влияние концентрации мономера на скорость полимеризации.

Работа 2.4. Ионно-координационная полимеризация пропилена, инициированная системой трихлоридтитан — диэтилалюминийхлорид

Цель работы: определить константу скорости ионно-координационной полимеризации газообразного пропилена в растворителе термометрическим методом и определить энергию активации процесса.

Реактивы: пропилен, трихлорид титана — катализатор, диэтилалюминийхлорид — сокатализатор, инертный газ, гептан, этиловый спирт, дистиллированная вода.

Приборы и посуда: установка для полимеризации газообразных мономеров (рис. 2.3), магнитная мешалка, стаканы мерные емкостью 500 см³

Таблица 2.3. Форма записи результатов

t , мин	P , МПа	v , МПа/мин	v' , МПа/(моль·мин)	$P_{\text{ср}}$, МПа	$\lg P_{\text{ср}}$	$\lg v'$

(2 шт.), сосуд Шленка на 250 см³, двурогая ампула на 50 см³, гидравлический затвор, обратный холодильник, воронка Бюхнера, вакуум-сушильный шкаф, шпатель, часовое стекло.

Порядок работы: 1) проведение ионно-координационной полимеризации пропилена при различных температурах; 2) дезактивация и отмывка катализатора; 3) определение скорости полимеризации при различных температурах и определение энергии активации процесса.

Методика работы. Установка для полимеризации (см. рис. 2.3) состоит из стеклянного реактора 1 емкостью 250 см³, снабженного рубашкой для охлаждения и нагревателем, электромеханической мешалкой 2, контактного манометра 3 с электронным реле 4, балластных сосудов емкостью 100 см³ 5, 6, клапана подачи 7 и емкости для хранения инертного газа 8, загрузочного крана 9, клапана сброса давления 10, клапанов для подачи мономера 11, 14, 19, промежуточных емкостей 12, 13, манометрического реле 15, манометра сопротивления 16, записывающего моста 17, тарированной емкости 18 и баллона с мономером 20.

Герметично закрытый и термостатированный при 70°C реактор включением клапана 10 вакуумируют в течение 1 ч. Закрывают клапан 10 и с помощью клапана 7 вводят в реактор 1 инертный газ до 9,84 Па. Вновь вакуумируют по 10 мин и продувают инертным газом. Эту операцию повторяют 3 раза. Затем включением клапана 7 создают в реакторе избыточное давление, превышающее на 0,15 Па атмосферное, отключают клапан 7 и, осторожно открывая кран дозирующего отвода 9, создают слабый ток инертного газа. К дозирующему отводу присоединяют через шланг один из отводов двурогой ампулы, содержащей навеску катализатора. Открывают второй отвод ампулы и подсоединяют к гидравлическому затвору. Осторожно постукивая по стенкам ампулы, ссыпают навеску трихлорида титана в дозирующий отвод 9. Отсоединяют гидравлический затвор и к свободному отводу ампулы подсоединяют сосуд Шленка, содержащий 100 см³ раствора диэтилалюминийхлорида в гептане. Ток инертного газа через боковой отвод сосуда Шленка поступает в гидравлический затвор. Продувку инертным газом ведут до тех пор, пока давление в реакторе не срав-

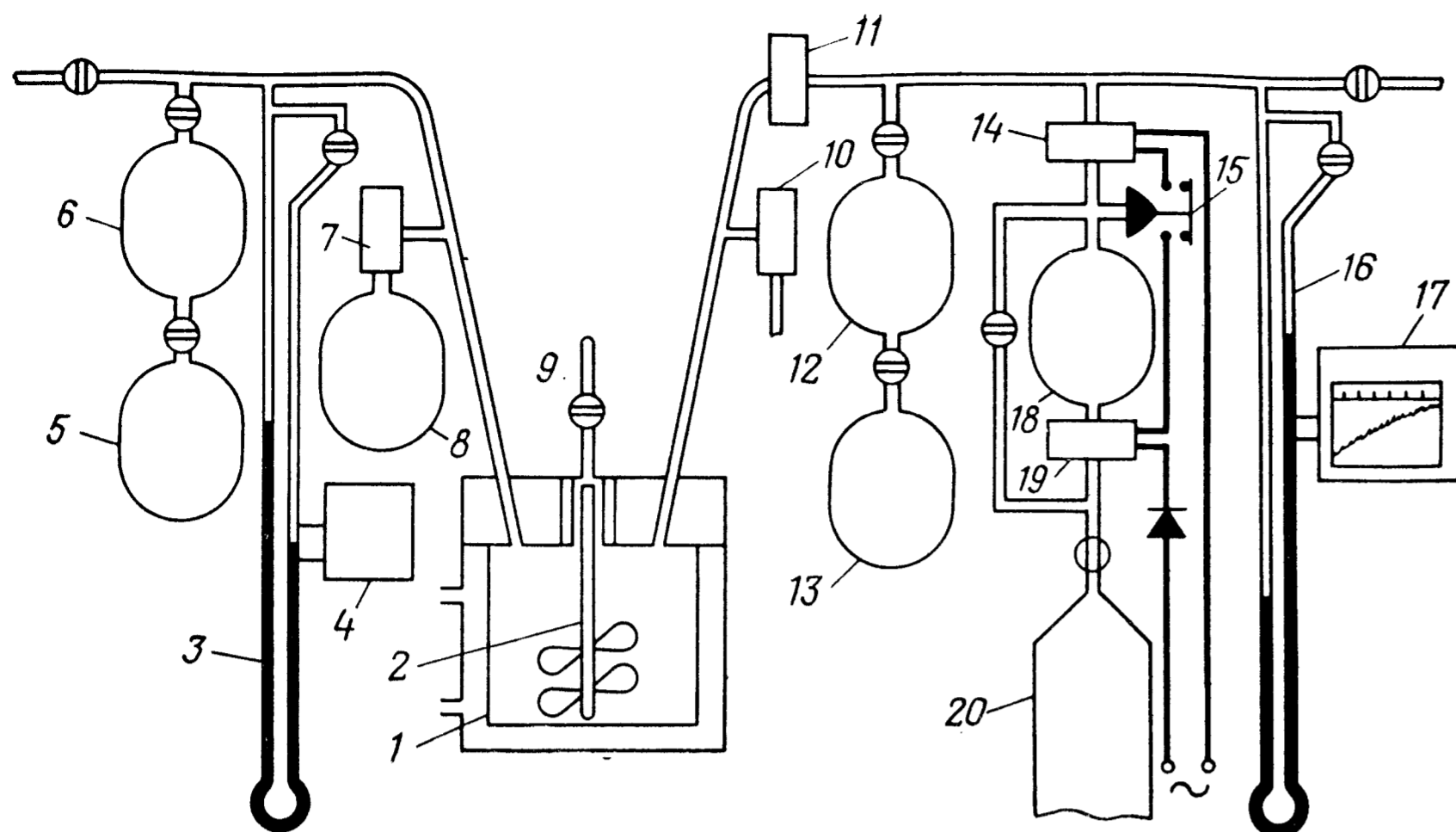


Рис. 2.3. Установка для полимеризации газообразных мономеров

няется с атмосферным. Переводят трехходовой кран сосуда Шленка в положение «слив» и полностью открывают кран дозирующего отвода 9. Слив раствора диэтилалюминийхлорида в реактор производят, поддерживая в реакторе давление на 0,05—0,10 Па ниже атмосферного, кратковременными включениями клапана 10. Закрывают кран дозирующего отвода 9. С помощью клапана 10 снижают давление в реакторе до 9,3 Па. Включают мешалку 2 и проводят активацию катализатора при 70 °С в течение 30 мин. Затем отключают обогрев и снижают температуру до 40 °С.

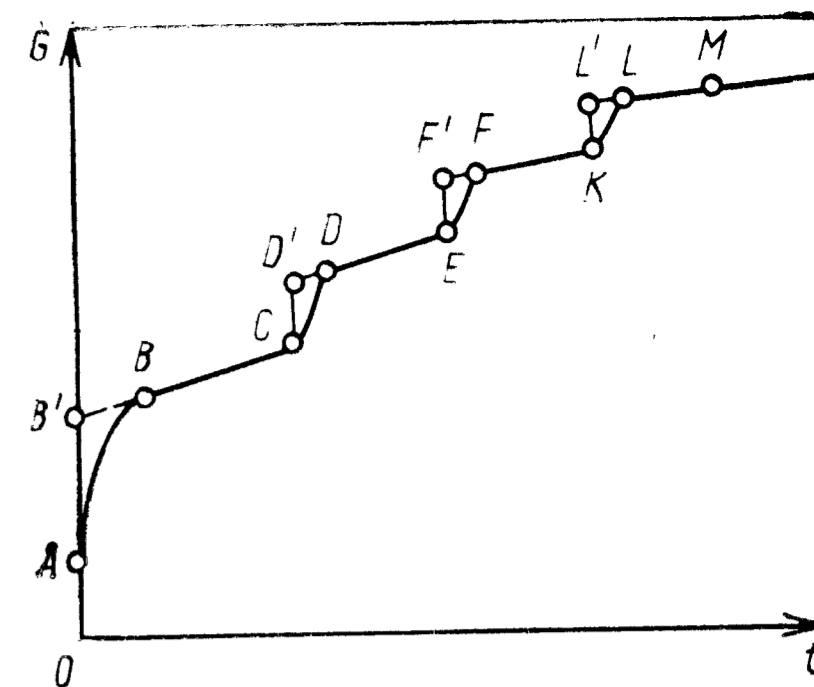
С помощью клапана 10 уменьшают давление в реакторе до 9,10 Па и отключают клапан. Устанавливают контактный манометр 3 на давление срабатывания 9,84 Па и включением клапана 11 и реле 4 подают в реактор пропилен. Полимеризацию проводят в режиме автоматической подпитки пропилена при постоянном давлении, равном 9,94 Па и непрерывной регистрации расхода пропилена в течение 40 мин.

Выключают обогрев, снижают температуру в реакторе до постоянной 36 °С и в течение 40 мин ведут процесс при данной температуре. Аналогично проводят процесс при 33 и 30 °С.

Для дезактивации катализатора после полимеризации закрывают клапан 11, выключают обогрев и с помощью клапана 7 доводят давление в реакторе до атмосферного. Открывают кран дозатора 9, вводят в реактор 100 см³ этилового спирта и перемешивают реакционную смесь в течение 30 мин. Выключают мешалку и содержимое реактора — смесь выпавшего в осадок полимера и раствор остатков катализатора — фильтруют на воронке Бюхнера с последующей промывкой дистиллирован-

Рис. 2.4. Диаграмма массового расхода пропилена при полимеризации в *n*-гептане:

ОА — стадия начальной подачи пропилена в реактор; АВ — стадия начальной сорбции пропилена растворителем; CD, EF, KL — стадии сорбции пропилена при понижении температуры; BC, DE, FK, LM — стадии изотермической стационарной полимеризации



ной водой. Полимер помещают в вакуум-сушильный шкаф и сушат при 60 °С до постоянной массы.

Обработка результатов. Обработку общей диаграммы расхода пропилена (рис. 2.4) проводят отдельно для каждой стадии процесса полимеризации.

Стадия начальной подачи пропилена протекает мгновенно и соответствует на диаграмме участку ОА. По отрезку ОА определяют начальное содержание пропилена в газовой фазе реактора.

В последующих стадиях полимеризации скорость сорбции пропилена растворителем (кривая АВ) изменяется от максимальной до некоторой постоянной величины, равной скорости расходования пропилена в химической реакции (прямая ВС). Экстраполяция прямой ВС к нулевому времени дает общий расход мономера на стадиях начальной подачи и сорбции ОВ'. По величине отрезков ОВ'—ОА=АВ' судят о равновесном содержании пропилена в растворителе. По этим данным определяют концентрацию пропилена в растворителе (c_m).

Аналогично определяют приращение концентрации мономера Δc_m на последующих стадиях процесса для участков CD, EF и KL. Соответственно из найденных значений Δc_m вычитают ту ее часть, которая обусловлена конденсацией паров растворителя при снижении температуры. Для реактора емкостью 250 см³, содержащего 100 см³ гептана, дополнительное приращение концентрации пропилена в области снижения температуры от 40 до 30 °С составляет:

$T, ^\circ\text{C}$	40	36	33	30
$\Delta c_m, \text{ ммоль/л}$	—	6,15	5,85	6,00

Истинные приращения c_m равны:

$$\Delta c'_{m1} = \Delta c_{m1} - 6,15 \text{ (для CD),}$$

$$\Delta c'_{m2} = \Delta c_{m2} - 5,85 \text{ (для EF),}$$

$$\Delta c'_{m3} = \Delta c_{m3} - 6,00 \text{ (для KL).}$$

Из этих данных с учетом начальной концентрации пропилена на стадии, соответствующей прямой ВС, определяют равно-

Таблица 2.4. Форма записи результатов

T, °C	40	36	33	30
c _M , моль/л				
v, моль/(л·мин)				
k, л/(моль·мин)				

весные концентрации пропилена на последующих изотермических стадиях полимеризации CD, EF, KL.

Участки диаграммы BC, DE, FK, LM соответствуют изотермическому режиму полимеризации. На этих участках скорость полимеризации v определяют по тангенсу угла наклона прямых к оси абсцисс. Константу скорости полимеризации [в л/(моль·мин)] рассчитывают на каждом участке по уравнению

$$k = v / (c_K c_M),$$

где c_K — концентрация катализатора в растворителе, моль/л.

Полученные данные вносят в табл. 2.4.

На основании полученных данных строят графическую зависимость $\lg k = f(1/T)$, где T — абсолютная температура. По тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс определяют эффективную энергию активации процесса полимеризации.

Задание. Написать схему реакции роста цепи при ионно-координационной полимеризации пропилена и проанализировать температурную зависимость скорости полимеризации.

Работа 2.5. Моделирование процесса ионно-координационной полимеризации этилена

Цель работы: провести оптимизацию параметров процесса полимеризации этилена для получения полиэтилена с заданными свойствами.

Приборы и принадлежности: ЭВМ «Электроника ДЗ-28», кассеты с записями языка программирования и описания модели (произведено на языке программирования Бейсик 3А) (см. с. 49).

Порядок работы: 1) пуск ЭВМ в программном режиме;
2) ввод индивидуального задания:

провести каталитический газофазный синтез полиэтилена из этилена в реакторе объемом 1000 см³ в присутствии катализатора дициклопентадиенилхрома; выход полимера должен составлять от 10 до 100 г; плотность полимера должна быть 0,8900—0,9500 г/см³; показатель текучести расплава полиэтилена должен равняться 0,1—15,0 г/10 мин; режим процесса (не)изотермический, (не)стационарный по реагентам;

3) ввод параметров процесса:

частота вращения мешалки от 0 до 1000 об/мин;
термостатирование рубашки реактора от 75 до 100 °С;

скорость термостатирования от 0 до 12,0 л/мин;
количество катализатора от 0,01 до 1,00 г;
количество изобутилена от 0 до 7,50% (об.);
количество водорода от 0 до 15,00% (об.);
количество этилена, определяемое давлением от 0,01 до 4,00 МПа;

Листинг программы "Полимеризация этилена"

```

2 REM ПОЛИЭТИЛЕН BASICA
5 PRINT' СИНТЕЗ ПОЛИЭТИЛЕНА РЕАКТОР 1,0 Л'
10 PRINT' ЗАДАНИЕ'
12 INPUT' ВЫХОД ПОЛИМЕРА Г', M
14 INPUT' ПЛОТНОСТЬ Г/СМ3', A
16 INPUT' ИНДЕКС РАСПЛАВА', E
18 INPUT' РЕЖИМ ПРОЦЕССА: СТАЦИОНАРНЫЙ - 5, НЕСТАЦИОНАРН. - "ПС", F
20 INPUT' ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА: КАТАЛИЗАТОР Г', C
24 INPUT' ТЕМПЕРАТУРА ТЕРМОСТАТИРОВАНИЯ ГРАД. Ц', T
26 INPUT' СКОРОСТЬ ТЕРМОСТАТИРОВАНИЯ Л/МИН', R
28 IF R>12 THEN R = 12: INPUT' БУТЕН-1 %', B
32 INPUT' ЭТИЛЕН МПа', P: LET P = P-10
36 INPUT' ВОДОРОД %, H: INPUT' МЕШАЛКА ОБ/МИН', Y
38 IF Y>1000 THEN Y = 1000: LET Z = 0: LET N = 0: GOTO 250
42 INPUT' СНИЗИТЬ ТЕМПЕРАТУРУ', T: GOTO 250
46 INPUT' СНИЗИТЬ ВЕС КАТАЛИЗАТОРА', C: GOTO 250
50 INPUT' ПОВЫСИТЬ ДАВЛЕНИЕ ЭТИЛЕНА', P: LET P = P-10
250 LET S = (P-C)/(203+R-1000)+1: T: IF S>102 THEN N 42
252 LET J = (P-P-42/S)-C*(1-0.005*(H+B))
254 LET J = J*(0.002*Y-(0.001*Y)^2+0.001): IF P/J<1.3 THEN 42
258 LET Q = Q+0.94*J/C: LET N = Q*C: IF F = 5 THEN 264
260 LET P = P - J: IF P<1 THEN 50
264 LET J = (0.0007*S/4 - 0.01): LET D = J + (1+Q)/((0.01*B+1.05)*Q+0.5)
266 LET W = 5/((0.0007*S-0.05)/Q+J*(H/10+1)): Z = Z+10
268 LET J = (W^(-0.8))/0.0007 - 3.8
270 PRINT!3.0!Z' МИН РЕАКТОР'
272 PRINT!3.1!S' ГРАД Ц ЭТИЛЕН МПа!1.2!P/10
274 PRINT' ПОЛИЭТИЛЕН'
276 PRINT!3.1!N'ГРАММ СТЕПЕНЬ ПЦ!4.1!W
278 PRINT' ПЛОТНОСТЬ Г/СМ3!0.4!D
280 PRINT' ПТР Г/10 МИН.!2.1!J
282 IF N>=M THEN 300: PRINT' "ПС"
284 INPUT K: IF K = 0 THEN 250
300 PRINT' РЕАКЦИЯ СТОП! ЗАДАННЫЙ ВЫХОД ПЭ! ПРОВЕРЬТЕ.'
302 PRINT' СООТВЕТСТВУЮТ ЛИ СВОЙСТВА ПЭ ЗАДАННЫМ, ЕСЛИ НЕТ.'
304 INPUT' НАЖМИТЕ КЛАВИШУ 2 И ПОВТОРИТЕ ВВОД ПАРАМЕТРОВ' K
306 IF K = 2 THEN 20
308 END

```

4) проведение машинного эксперимента; контролируемые параметры процесса

время реакции, мин;
температура в реакторе, °С;
давление этилена, МПа;
выход полимера, г;
среднечисловая степень полимеризации;
плотность, г/см³;
показатель текучести расплава, г/10 мин.

(фиксирование указанных параметров процесса проводится через 10 мин);

5) останов после выполнения задания;

6) ввод других значений параметров осуществляется при несоответствии достигнутого выхода или свойств полимера заданным.

Задание. Написать схему ионно-координационной полимеризации этилена и объяснить влияние различных параметров процесса на характеристики образующегося полимера.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Чем похожи и чем различаются реакции полимеризации, протекающие по анионному, катионному и ионно-координационному механизмам? Назовите типичные иницирующие системы для каждой из этих реакций.
2. Приведите схему реакции образования стереорегулярных полимеров в процессе ионно-координационной полимеризации.
3. Напишите структурные формулы атактического, синдио- и изотактического полипропилена. Объясните, как влияет стереорегулярность структур на химические и физико-механические свойства полимера.
4. Охарактеризуйте элементарные стадии ионной полимеризации.
5. Расскажите об образовании «живых» полимерных цепей. Приведите примеры использования эффекта «живых» цепей в полимераналогичных превращениях.
6. Приведите примеры различных типов и структур активных центров ионной и ионно-координационной полимеризации.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Стрепихеев А. А., Дервицкая В. А. Основы химии высокомолекулярных соединений. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1976. С. 80—98.

Оудиан Дж. Основы химии полимеров: Пер. с англ./Под ред. В. В. Коршака. М.: Мир, 1974. С. 276—332.

Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров: Пер. с англ./Под ред. В. В. Коршака. М.: Мир, 1977. С. 276—483.

Мазурик В. В. Полифункциональность инициирования систем с соединениями переходных металлов в процессе полимеризации. Л.: Наука, 1983. 184 с.

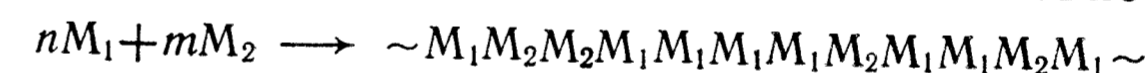
ГЛАВА 3

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

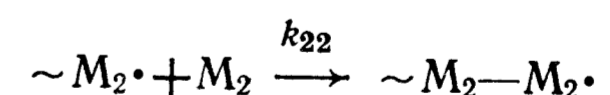
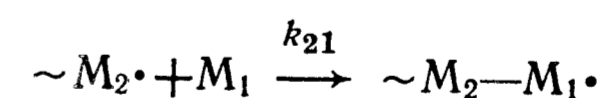
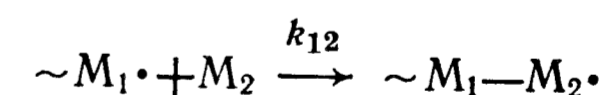
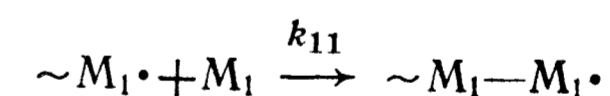
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Сополимеризацией называется процесс совместной полимеризации двух или большего числа мономеров с образованием сополимеров, содержащих в основной цепи звенья исходных мономеров. Подбором исходных мономеров и изменением их соотношения, варьированием условий проведения сополимеризации и степени конверсии можно получать сополимеры с различными характеристиками (средний состав и неоднородность макромолекул по составу, средние значения молекулярных масс и молекулярно-массовое распределение, химическое строение макромолекул).

Закономерности процесса сополимеризации значительно сложнее, чем гомополимеризации, так как практически невозможно подобрать два мономера, которые имели бы одинаковую реакционную способность. Так же как и полимеризация, сополимеризация может протекать по радикальному и ионному механизмам. При простейшем случае статистической сополимеризации двух мономеров M_1 и M_2 получаются макромолекулы с неупорядоченным расположением звеньев в основной цепи:



Согласно схеме Майо—Льюиса активность макрорадикала определяется типом концевой звена. Схема реакций роста цепи для сополимеризации мономеров M_1 и M_2 имеет вид:



где k_{11} , k_{12} , k_{21} , k_{22} — константы скоростей роста цепи.

При достаточно большой длине кинетических цепей скорости реакций роста цепи становятся лимитирующими. При выполнении условия квазистационарности процесса и при малых конверсиях (<5%) состав сополимера определяется уравнением:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{r_1 [M_1] + [M_2]}{r_2 [M_2] + [M_1]}, \quad (3.1)$$

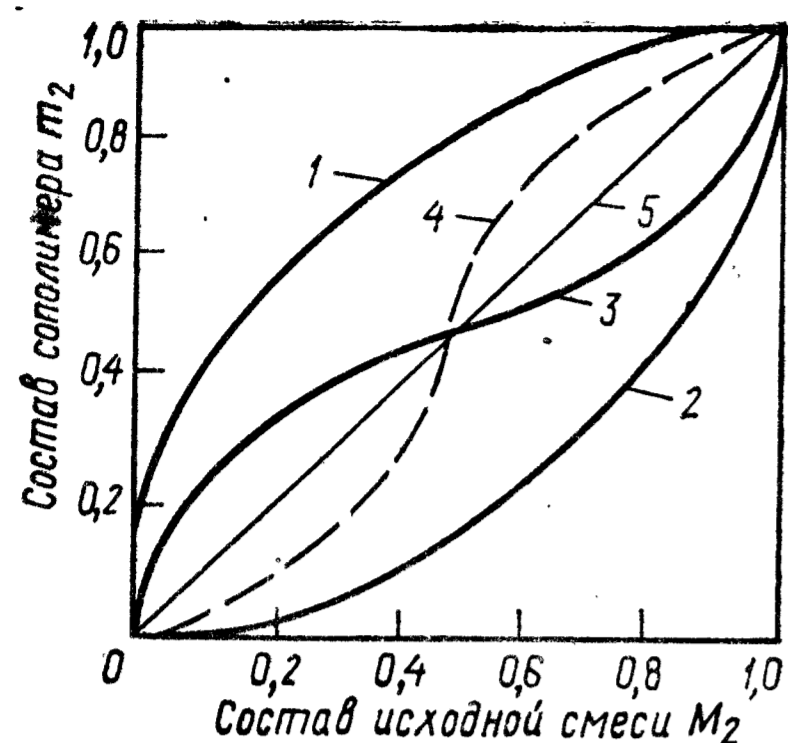


Рис. 3.1. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси мономеров:

1 — $r_1 < 1, r_2 > 1$; 2 — $r_1 > 1, r_2 < 1$; 3 — $r_1 < 1, r_2 < 1$; 4 — $r_1 > 1, r_2 > 1$; 5 — $r_1 = r_2 = 1$

где m_1, m_2 и $[M_1], [M_2]$ — соответственно мольные концентрации мономеров M_1 и M_2 в макромолекулах сополимера и в исходной реакционной смеси; $r_1 = k_{11}/k_{12}$ и $r_2 = k_{22}/k_{21}$ — константы сополимеризации, которые характеризуют относительные активности мономеров при присоединении к «своему» и «чужому» радикалам.

Уравнение (3.1) называется уравнением Майо — Льюиса. По уравнению (3.1) на основании известных значений констант сополимеризации r_1 и r_2 и по составу исходной мономерной смеси рассчитывают мольный состав сополимера.

Рассмотрим зависимость состава сополимера от состава исходной мономерной смеси при различных значениях r_1 и r_2 (рис. 3.1). При этом возможны следующие случаи: $r_1 < 1$, а $r_2 > 1$, т. е. для всех соотношений концентраций мономеров в исходной смеси сополимер обогащается звеньями мономера M_2 , так как радикалы легче реагируют с мономером M_2 (кривая 1);

$r_1 > 1$, а $r_2 < 1$ (кривая 2), сополимер обогащается звеньями M_1 , так как радикалы легче реагируют с мономером M_1 ;

$r_1 < 1$ и $r_2 < 1$ (кривая 3), радикалы предпочтительно присоединяют «чужие» мономеры (произведение $r_1 r_2$ определяет склонность звеньев к чередованию).

При $r_1 r_2 = 1$ звенья обоих типов размещаются в полимерной цепи по закону случая. При $r_1 r_2 < 1$ вероятность чередования звеньев увеличивается. В пределе, при $r_1 r_2 \rightarrow 0$, можно получить регулярно чередующийся сополимер.

Если $r_1 > 1$ и $r_2 > 1$ (кривая 4), то в этом случае протекает раздельная гомополимеризация мономеров в смеси.

При $r_1 = r_2 = 1$ (прямая 5) для всех соотношений мономеров в исходной смеси состав сополимера равен составу исходной мономерной смеси. Мономерные смеси в цепи сополимера располагаются случайно.

В точке пересечения кривой 3 с диагональю состав сополимера равен составу исходной мономерной смеси. Сополимеризация называется азеотропной, если состав мономерной смеси и сополимера одинаков.

Уравнение Майо — Льюиса может быть использовано для описания сополимеризации большого числа мономерных систем. Однако существенным ограничением применению этого

уравнения является образование низкомолекулярных сополимеров ($\bar{M}_n \ll 10^4$), влияние на состав сополимера предконцевого звена и более удаленных от конца цепи звеньев у макрорадикала, обратимость процесса сополимеризации, протекание его в гетерофазных условиях, сополимеризация ионогенных мономеров в неизоинных условиях, сополимеризация, осложненная процессами комплексообразования и др.

Схема «Q—e». Реакционная способность мономеров при сополимеризации существенно зависит от их строения. Взаимосвязь r_1 и r_2 с величинами, зависящими только от строения мономеров, установлена Алфреем и Прайсом. Авторами предложена эмпирическая схема «Q—e», согласно которой

$$k_{11} = P_1 Q_1 \exp[-e_1^2], \quad (3.2)$$

$$k_{12} = P_1 Q_2 \exp[-e_1 e_2], \quad (3.3)$$

где P и Q — параметры, определяющие энергии сопряжения мономера и радикала соответственно; e_1 и e_2 — параметры, определяющие полярности мономера и радикала соответственно.

С учетом уравнений (3.2) и (3.3) константы сополимеризации можно выразить в следующем виде:

$$r_1 = (Q_1/Q_2) \exp[-e_1(e_1 - e_2)], \quad (3.4)$$

$$r_2 = (Q_2/Q_1) \exp[-e_2(e_2 - e_1)], \quad (3.5)$$

$$r_1 r_2 = \exp[-(e_1 - e_2)^2], \quad (3.6)$$

$$\text{или } \ln r_1 r_2 = -(e_1 - e_2)^2. \quad (3.7)$$

Согласно приведенным уравнениям произведение $r_1 r_2$ будет тем меньше, чем больше различие в значениях e_1 и e_2 . Уменьшение этой величины свидетельствует о повышении способности мономеров к сополимеризации.

Используя схему «Q—e», можно оценить относительную реакционную способность мономеров и влияние полярных факторов на сополимеризацию мономеров. При этом за стандартный мономер был принят стирол с $Q=1$ и $e=-0,8$. Несмотря на отсутствие строгого теоретического обоснования и эмпирический характер схемы «Q—e», на ее основе можно проводить качественный анализ влияния строения мономера на его активность, а также сравнительный анализ бинарной статистической сополимеризации классических систем. Значения параметров Q и e для различных мономеров приведены в справочной литературе.

Определение констант сополимеризации. Константы сополимеризации определяют различными методами. Наиболее простыми являются методы Майо — Льюиса и Файнмана — Росса, которые могут использоваться при небольших степенях конверсии (<10%).

По методу Майо — Льюиса для определения констант сополимеризации используют уравнение (3.1), решая его относительно r_2 :

$$r_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left[\frac{m_2}{m_1} \left(1 + \frac{[M_1]}{[M_2]} r_1 \right) - 1 \right]. \quad (3.8)$$

Для нахождения значений r_1 и r_2 определяют составы сополимеров для различных соотношений мономеров в исходной смеси (не менее трех). Затем по уравнению (3.8) рассчитывают r_2 , задаваясь произвольно выбранными значениями r_1 . Каждая сопряженная пара значений $[M_1]$, $[M_2]$ с $[m_1]$, $[m_2]$ дает прямую линию в системе координат r_1 — r_2 . По координатам точки пересечения нескольких прямых определяют константы r_1 и r_2 . Вследствие погрешностей опытов и анализов (на основании которых определяют m_1 и m_2) эти прямые, как правило, не пересекаются в одной точке, а ограничивают некоторую наиболее вероятную область значений r_1 и r_2 (рис. 3.2), в которой можно рассчитать средние значения. Одновременно оценивают и ошибку определения этих констант. Чем большее число опытов проведено при различных соотношениях $[M_1]$ и $[M_2]$, тем точнее определены значения r_1 и r_2 .

Методика расчета констант сополимеризации по методу Майо—Льюиса приводится в работе 3.4.

При определении констант сополимеризации по методу Файнмана — Росса уравнение состава сополимера (3.1) преобразуют к виду

$$\frac{F}{f} (f-1) = r_1 \frac{F^2}{f} - r_2, \quad (3.9)$$

где $[M_1]/[M_2]=F$ и $[m_1]/[m_2]=f$.

По данным эксперимента строят график зависимости $\frac{F}{f}(f-1)$ от F^2/f . Каждый опыт (т. е. пара значений F и f) дает точку на этом графике, а серия опытов — прямую. Угловым коэффициентом прямой соответствует значению r_1 , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, — значению r_2 с обратным знаком.

Расчет констант сополимеризации по методу Файнмана — Росса приводится в работе 3.6.

Для больших степеней превращения можно воспользоваться рядом интегральных методов, использующих более общее уравнение состава сополимера. Для этого уравнение (3.1) приводят к виду

$$r_2 = \frac{\lg \frac{[M_1^0]}{[M_2]} - \frac{1}{p} \lg \frac{1 - p([M_1]/[M_2])}{1 - p([M_1^0]/[M_2^0])}}{\lg \frac{[M_1^0]}{[M_1]} + \lg \frac{1 - p([M_1]/[M_2])}{1 - p([M_1^0]/[M_2^0])}}, \quad (3.10)$$

где $p = (1-r_1)/(1-r_2)$, $[M_1^0]$ и $[M_2^0]$ — начальные концентрации мономеров; $[M_1]$ и $[M_2]$ — концентрации мономеров в момент прекращения реакции.

Подставляя в уравнение (3.10) произвольные значения p , находят r_2 . Константу r_1 определяют из соотношения $p = (1-r_1)/(1-r_2)$. Методика расчета приводится в работе 3.7.

Уравнения сополимеризации позволяют определять состав сополимера при малых степенях конверсии (<5%), когда состав мономерной смеси мало отличается от исходной смеси. С увеличением конверсии происходит изменение состава мономерной смеси (кроме азеотропной сополимеризации) вследствие первоначального преимущественного расхода более реакционноспособного мономера, а после его исчерпания — увеличение расхода менее реакционноспособного мономера (работа 3.2). Для определения «мгновенного» (в данный момент времени t) состава сополимера как функцию конверсии можно использовать *интегральное уравнение состава*, полученное при интегрировании уравнения (3.1):

$$\lg \frac{[M_2]}{[M_1]} = \frac{r_2}{(1-r_2)} \lg \frac{[M_2^0][M_1]_t}{[M_1^0][M_2]_t} - \frac{1-r_1r_2}{(1-r_1)(1-r_2)} \lg \frac{(r_1-1)([M_1]_t/[M_2]_t) - r_2 + 1}{(r_1-1)([M_1^0]/[M_2^0]) - r_2 + 1}, \quad (3.11)$$

где $[M_1^0]$, $[M_2^0]$ и $[M_1]_t$, $[M_2]_t$ — концентрации мономеров в начальной реакционной смеси и в момент времени t .

Вследствие изменения «мгновенного» состава сополимера в ходе сополимеризации, а также статистического случайного характера реакций образования макромолекул образующийся сополимер является неоднородным по составу. Для определения ожидаемого распределения сополимера по составу при различных конверсиях могут использоваться различные методы, наибольшее распространение получил метод Скейста, который основан на использовании уравнения

$$\ln([M]/[M^0]) = \int_{f_1^0}^{f_1} [df_1/(F_1 - f_1)], \quad (3.12)$$

где f_1 и F_1 — доли мономера M_1 , находящегося в данный момент сополимеризации в мономерной смеси и в сополимере соответственно; индекс «нуль» относится к исходным значениям $[M]$ и f_1 ($f_1 = [M_1]/[M]$, $F_1 = d[M_1]/d[M]$, $[M] = [M_1] + [M_2]$).

На основании известных значений r_1 и r_2 по уравнению (3.12) можно определить зависимость F_1 от f_1 , а также зафиксировать изменение состава мономерной смеси и состава сополимера в зависимости от степени конверсии [$\Psi = 1 - ([M]/[M]^0)$].

Предполагаемое *распределение сополимера по составу* удобно представить в виде *интегральных и дифференциальных*

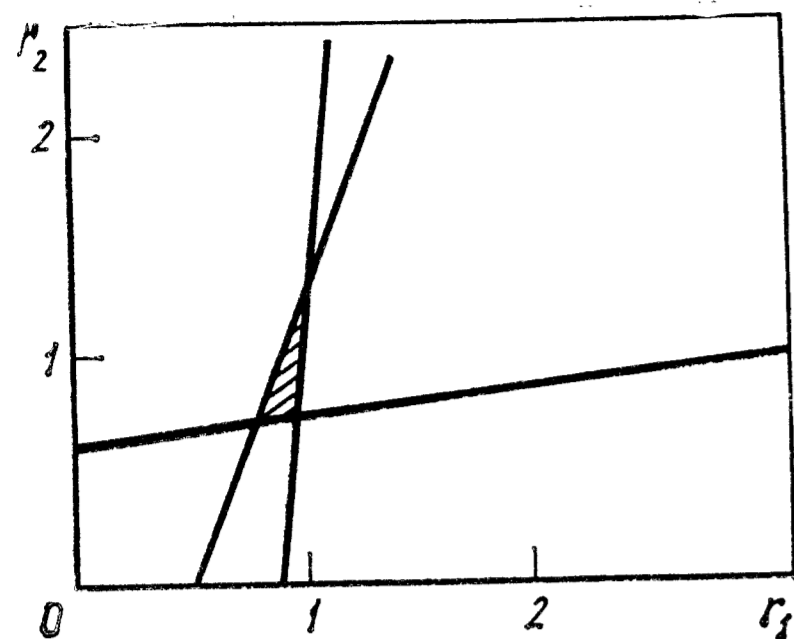


Рис. 3.2. Графический способ определения констант сополимеризации

кривых распределения по составу (соответственно ИКРС и ДКРС). Для построения экспериментальных ИКРС и ДКРС можно использовать кинетические данные по сополимеризации, а также данные фракционирования сополимеров по составу.

Анализируя положение, ширину и форму ИКРС и ДКРС, а также сопоставляя теоретические и экспериментальные кривые, можно оценить неоднородность сополимеров по составу, а также механизм и особенности процесса сополимеризации.

Методика построения ИКРС и ДКРС приводится в работе 3.3.

ИКРС и ДКРС являются качественной характеристикой неоднородности сополимеров по составу. Для количественной характеристики неоднородности сополимеров по составу применяются *параметры неоднородности*. Параметр неоднородности по составу Φ можно определить по ИКРС. Для этого ИКРС разбивают на ряд участков, для каждого участка определяют состав сополимера α_i и массовую долю ω_i и после соответствующих пересчетов находят числовое значение параметра Φ :

$$\Phi = \sum_{i=1}^k \omega_i \alpha_i^2 - \left(\sum_{i=1}^k \omega_i \alpha_i \right)^2 \quad (3.13)$$

Для однородного по составу сополимера параметр $\Phi = 0$. Для узких фракций неоднородного по составу сополимера Φ близок нулю. Чем больше параметр Φ , тем больше неоднородность сополимера по составу.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа 3.1. Сополимеризация стирола с метакриловой кислотой в различных растворителях

Цель работы: оценить влияние природы растворителей на состав сополимера стирола с метакриловой кислотой.

Реактивы: стирол, метакриловая кислота, диоксан, диметилформамид, пиридин, толуол, азобисизобутиронитрил, 0,1 н. спиртовой раствор гидроксида калия, азот или аргон.

Приборы и посуда: термостат типа Т-16, ампулы или пробирки с пришлифованными пробками на 15 см³ (5 шт.), стакан с пришлифованной крышкой емкостью на 100 см³, стаканы химические емкостью 100 см³ (5 шт.), чашки Петри (5 шт.), стеклянные палочки (5 шт.), воронка стеклянная капилляр-

Таблица 3.1. Форма записи результатов

№ п/п	Состав исходной смеси, % (мол.)		Время полимеризации, мин	Выход полимера		Растворитель	Содержание кислоты в сополимере		Скорость сополимеризации, %/мин
	стирол	МАК		г	%		% (масс.)	% (мол.)	

ная (5 шт.), шпатель, часовое стекло, колбы конические емкостью 250 см³ (3 шт.).

Порядок работы: 1) проведение сополимеризации стирола с метакриловой кислотой в различных растворителях; 2) определение состава сополимеров по содержанию карбоксильных групп.

Методика работы. В стакане емкостью 100 см³ приготавливают 30 см³ смеси стирола и метакриловой кислоты в мольном соотношении 2:1, добавляют 0,5% (масс.) инициатора — азобисизобутиронитрила (от суммы мономеров). 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 и пиридина. Ампулы продувают азотом или аргонем, запаивают, тщательно перемешивают содержимое и помещают в термостат, нагретый до 60 °С.

Сополимеризацию проводят до сиропообразного состояния реакционной смеси, после чего ампулы 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) и 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. *Все работы с растворителями и выделение полимеров проводить под тягой!*

Состав сополимеров определяют по содержанию карбоксильных групп. Полученные результаты вносят в табл. 3.1.

Определение содержания карбоксильных групп и кислотного числа

Определение основано на взаимодействии карбоксильных групп со щелочью:



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 анализа результатов двух проб принимают среднее значение.

Содержание карбоксильных групп (в %) определяют по формуле

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

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

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

$$\text{К. Ч.} = \frac{(V_1 - V_2) f \cdot 0,00561 \cdot 1000}{g} = \frac{(V_1 - V_2) f \cdot 5,61}{g}$$

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

Обработка результатов. Состав сополимера по содержанию функциональных групп рассчитывают по формуле

$$x_1 = X A_1 / A_{\text{ф.г.}}$$

где x_1 — содержание мономера M_1 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

$$\begin{aligned} x_{\text{МАК}} &= X \cdot 86,09/45; & x_{\text{АК}} &= a \cdot 72,06/45. \\ \text{для метакриловой кислоты} & & \text{для акриловой кислоты} & \end{aligned}$$

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 или эфирному числу:

$$x_1 = \frac{\text{К.Ч.}_{\text{найд}}}{\text{К.Ч.}_{\text{теор}}} \cdot 100, \quad x_1 = \frac{\text{Э.Ч.}_{\text{найд}}}{\text{Э.Ч.}_{\text{теор}}} \cdot 100.$$

Содержание мономера M_2 в сополимере равно: $100 - x_1 = x_2$.

Пересчет состава сополимера из % (масс.) в % (мол.) производят по формулам

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

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

Задание. Проанализировать зависимость состава сополимера от природы используемых растворителей и объяснить влияние растворителей на активность метакриловой кислоты при сополимеризации.

Работа 3.2. Сополимеризация метилметакрилата с метакриловой кислотой при различных степенях конверсии

Цель работы: оценить влияние степени конверсии на состав сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой.

Реактивы: метилметакрилат, метакриловая кислота, азобисизобутиронитрил, диметилформамид, петролейный эфир или гексан, аргон или азот, 0,1 н. спиртовой раствор КОН.

Приборы и посуда: ампулы на 5 см³ или пробирки с шлифованными пробками (6 шт.), пипетки на 10 см³ (2 шт.), стакан с шлифованной крышкой емкостью 100 см³, воронки капиллярные (6 шт.), стаканы химические емкостью 100 см³ (6 шт.), стеклянные палочки (6 шт.), часовые стекла (6 шт.), термостат типа Т-16, вакуум-сушильный шкаф, шпатель, часовое стекло (3 шт.), колбы конические емкостью 250 см³ (3 шт.).

Порядок работы: 1) проведение сополимеризации метилметакрилата с метакриловой кислотой в массе до различных степеней конверсий; 2) определение состава сополимеров по содержанию карбоксильных групп; 3) построение графиков зависимости выхода и состава сополимера от продолжительности реакции.

Методика работы. В стакане с шлифованной 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 шлифованными пробками продувают азотом или аргоном, запаивают и помещают в термостат, нагретый до 60 °С. Через каждые 30 мин из термостата вынимают по одной ампуле, быстро охлаждают водой до комнатной температуры и осторожно вскрывают. Содержимое растворяют в небольшом количестве диметилформамида и осаждают при перемешивании в петролейный эфир или гексан. В качестве осадителя можно использовать также 5%-й 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 °С. *Все работы по выделению сополимеров проводить под тягой!*

Таблица 3.2. Форма записи результатов

Состав исходной смеси, % (мол.)		Время полимеризации, мин	Выход сополимера		Содержание кислоты в сополимере	
[M ₁]	[M ₂]		г	%	% (масс.)	% (мол.)

Состав сополимеров определяют по содержанию карбоксильных групп путем титрования растворов сополимеров в диметилформамиде 0,1 н. спиртовым раствором КОН (см. работу 3.1). Полученные данные вносят в табл. 3.2.

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

Задание. Объяснить влияние степени конверсии на состав сополимера и сделать вывод о сравнительной активности исследованных мономеров при сополимеризации.

Работа 3.3. Сополимеризация акриламида с малеиновой кислотой и оценка неоднородности по составу сополимера

Цель работы: получить интегральную и дифференциальную кривые распределения сополимеров по составу и оценить степень неоднородности по составу.

Реактивы: акриламид, малеиновая кислота, персульфат калия, дистиллированная вода, инертный газ.

Приборы и посуда: полярограф с ртутным капельным и насыщенным каломельным электродами, генератор водорода, термостат типа Т-16, баня со льдом, трехгорлая колба емкостью 100 см³, электромеханическая мешалка с гидравлическим затвором, обратный холодильник, зажимная гайка с пробкой из вакуумной резины, шприц стеклянный на 1 см³ с длинной иглой, мерная колба емкостью 50 см³, бюксы на 10 см³ (25 шт.), стакан емкостью 50 см³, секундомер, шпатель, часовое стекло.

Порядок работы: 1) проведение радикальной сополимеризации акриламида с малеиновой кислотой в водном растворе; 2) определение содержания акриламида и малеиновой кислоты в пробах реакционной смеси полярографическим методом; 3) построение кинетических кривых расхода двух мономеров в ходе сополимеризации; 4) построение интегральной и дифференциальной кривых распределения по составу и расчет параметра неоднородности.

Методика работы. В мерную колбу емкостью 50 см³ помещают 1,25 г акриламида и 1,25 г малеиновой кислоты и растворяют на холоду (в бане со льдом) в дистиллированной воде, доливая ее до метки. Приготовленный раствор наливают в трехгорлую колбу емкостью 100 см³, снабженную электромеханической ме-

шалкой, обратным холодильником и иглой для ввода инертного газа (см. рис. 1.1). Реакционный раствор продувают инертным газом в течение 30 мин и нагревают с помощью термостата до 70 °С. Затем в трехгорлую колбу с помощью шприца на 1 см³ вводят 1 см³ свежеприготовленного на холоду (в бане со льдом) 1,25%-го водного раствора персульфата калия. Момент ввода раствора инициатора принимают за начало сополимеризации. Сополимеризацию проводят в токе инертного газа при непрерывном перемешивании раствора. Через 3 мин после начала полимеризации с помощью шприца на 1 см³ отбирают пробу (0,1 см³) для анализа. Дальнейший отбор проб проводят через каждые 5 мин в течение 1 ч и через 10 мин в течение последующих 2 ч. Каждую отобранную пробу анализируют полярографически на остаточное содержание обоих мономеров, не вошедших в сополимер.

Проведение анализа. Пробу реакционной смеси (0,1 см³) помещают в предварительно взвешенный бюкс с 10 см³ цитратно-фосфатного буфера с рН=2,2. Вследствие разбавления и охлаждения проб реакционной смеси процесс сополимеризации прекращается. Повторным взвешиванием бюксов определяют массу пробы. Полученный исследуемый раствор помещают в электролитическую ячейку, продувают для освобождения от растворенного кислорода электролитическим водородом в течение 10 мин и полярографируют. Интегральную полярограмму малеиновой кислоты записывают с начального потенциала $E_0 = -0,4$ В, а дифференциальную полярограмму акриламида записывают с начального потенциала $E_0 = -1,0$ В при соответствующих чувствительностях полярографа. Потенциал полуволны малеиновой кислоты на указанном фоне составляет $-0,74$ В, а акриламида $-1,34$ В (относительно насыщенного каломельного электрода), что позволяет проводить раздельное восстановление сомономеров в одной пробе (рис. 3.3). Полярограммы мономеров обрабатывают по методу Хона и определяют величину диффузионного тока I (в мкА). Концентрации малеиновой кислоты и акриламида определяют по калибровочным графикам (рис. 3.4). Переменную концентрацию каждого мономера рассчитывают по формуле

$$c_i = (m_0/m_i) (I_i/I_0) c_0, \quad (3.14)$$

где c_0 — концентрация мономера в пробе с массой m_0 (вычисляется по калибровочному графику); I_0 — диффузионный ток мономера в пробе с массой m_0 , условно принятой за начало отсчета; I_i — диффузионный ток мономера в пробе с массой m_i .

Полученные данные вносят в табл. 3.3.

Обработка результатов. На основании экспериментальных данных строят кинетические кривые изменения концентраций акриламида $c_1(t)$ и малеиновой кислоты $c_2(t)$ в процессе сопо-

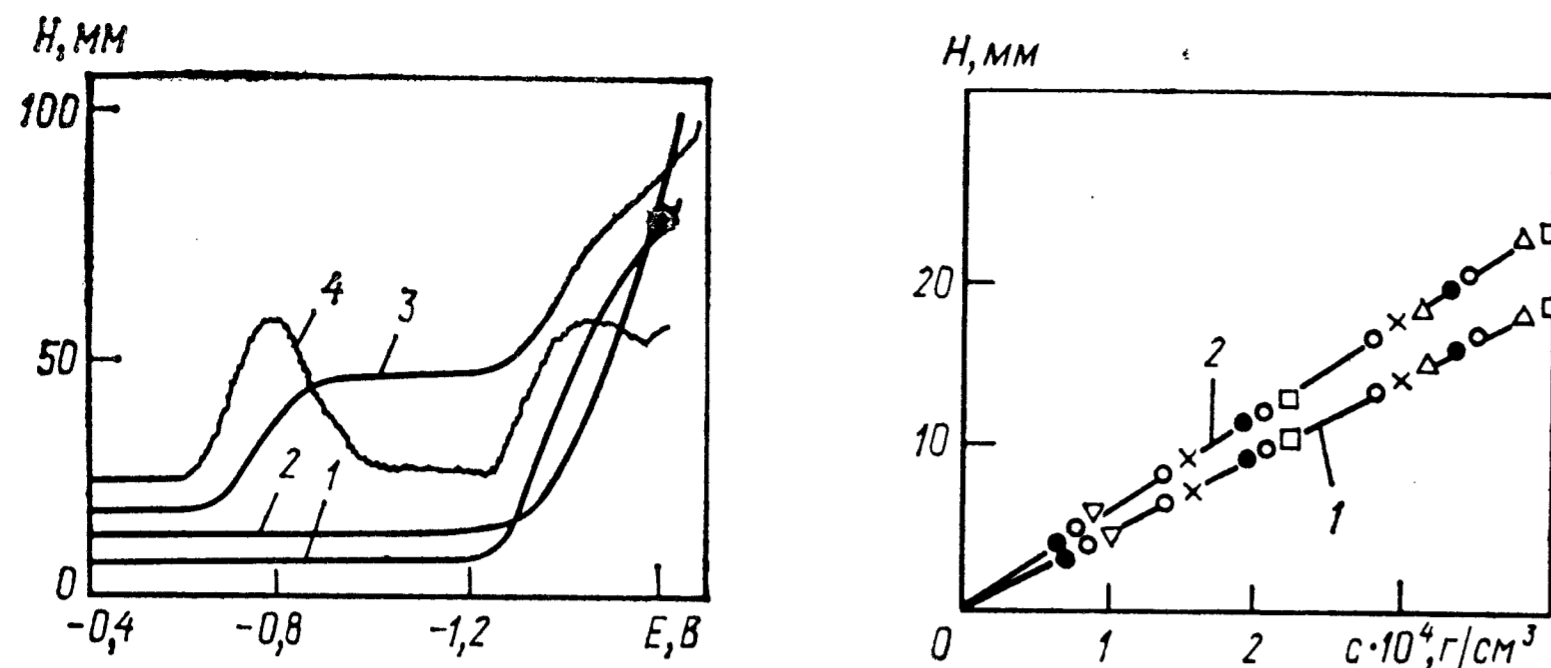


Рис. 3.3. Обычные и производные полярограммы для акриламида и малеиновой кислоты на фоне цитратно-фосфатного буфера с рН=2,2. (H — высота волны, E — потенциал):

1, 3 — обычные кривые фона и исследуемой смеси (чувствительность $1 \cdot 10^{-7}$ А/мм); 2, 4 — производные кривые фона и исследуемой смеси (чувствительность $4 \cdot 10^{-8}$ А/мм)

Рис. 3.4. Калибровочные кривые (H — высота волны, c — концентрация) для акриламида (1) и малеиновой кислоты (2):

1 — по производным полярограммы при чувствительности $2 \cdot 10^{-7}$ А/мм; 2 — по обычным полярограммам при чувствительности $8 \cdot 10^{-7}$ А/мм; \circ — исходная смесь без добавок; — в присутствии 5-кратного избытка полиакриламида; \times — в присутствии 5-кратного избытка сополимера акриламида с малеиновой кислотой (4:1); \square — в присутствии 0,5% (масс.) инициатора — персульфата аммония; \triangle — в присутствии избытка второго компонента (для малеиновой кислоты 15-кратный избыток, для акриламида 9-кратный избыток)

лимеризации. По кривым расхода двух мономеров в ходе сополимеризации строят интегральную и дифференциальную кривые распределения сополимера по составу.

Построение интегральной кривой распределения по составу сополимера. Для построения интегральной кривой кинетические кривые расхода мономеров при сополимеризации разбивают на 20 участков (рис. 3.5) и для каждого интервала времени Δt_i определяют массовую долю малеиновой кислоты в сополимере:

$$\alpha = \frac{c_2(t_i) - c_2(t_{i+1})}{[c_1(t_i) - c_1(t_{i+1})] + [c_2(t_i) - c_2(t_{i+1})]} \quad (3.15)$$

Для каждого участка рассчитывают массу фракций δ , суммарную массу фракций и по отношению массы фракций для каждого участка к суммарной массе фракций определяют массовую долю каждой фракции ω_i . Интегральную массовую долю фрак-

Таблица 3.3. Форма записи результатов

№ п/п	Время отбора проб, мин	Диффузионный ток, мкА		Концентрация, г/см ³	
		акриламида I_1	малеиновой кислоты I_2	акриламида c_1	малеиновой кислоты c_2

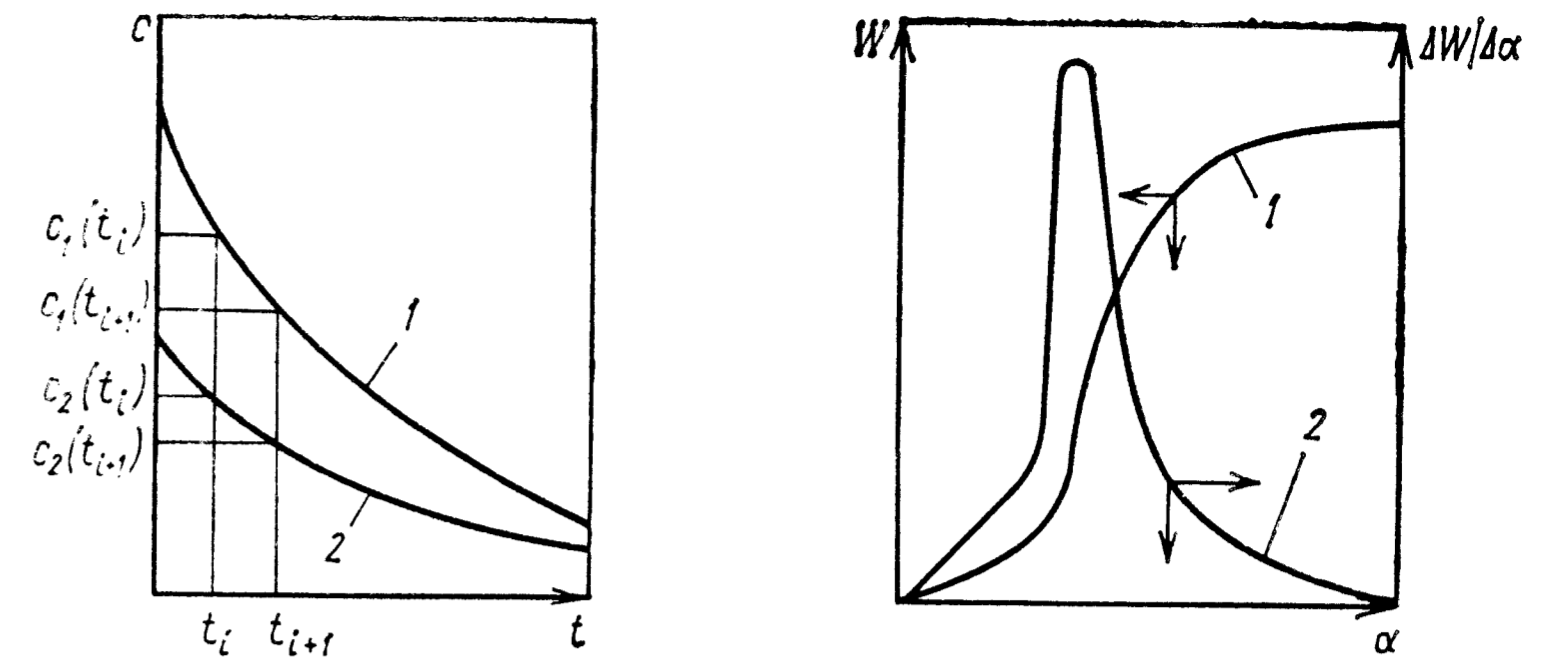


Рис. 3.5. Кривые изменения концентрации c акриламида (1) и малеиновой кислоты (2) в процессе сополимеризации во времени t

Рис. 3.6. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые композиционной неоднородности

ций W_i определяют последовательным суммированием массовых долей фракций в порядке возрастания доли малеиновой кислоты в сополимере α . Данные для построения интегральной кривой вносят в табл. 3.4.

По полученным данным строят интегральную кривую распределения сополимера по составу, откладывая по оси абсцисс состав сополимера α , а по оси ординат — соответствующие значения интегральной массовой доли фракций W_i .

Построение дифференциальной кривой распределения по составу сополимера. Дифференциальную кривую строят на основании данных интегральной кривой. Для этого интегральную кривую графически делят на 15—20 участков, выбирая их через равные интервалы состава сополимера (в местах перегиба интегральную кривую разбивают на большее число участков). Через каждую выбранную для дифференцирования точку интегральной кривой проводят ординату и абсциссу до пересече-

Таблица 3.4. Форма записи результатов

№ фракции	Концентрация, г/см ³		$k = \frac{\Delta c_1}{\Delta c_2}$	Массовая доля малеиновой кислоты в сополимере $\alpha = \frac{1}{k+1}$	Массовая доля акриламида в сополимере $1-\alpha$	Масса фракции $\delta_i = (\Delta c_1)_i + (\Delta c_2)_i$	Массовая доля фракции $\omega_i = \frac{\delta_i}{\sum_{i=1}^{20} \delta_i}$	Интегральная массовая доля фракции W_i
	акриламида c_1	малеиновой кислоты c_2						
1								$W_1 = \omega_1$
2								$W_2 = \omega_1 + \omega_2$
...								
20								$W_{20} = \sum_{i=1}^{20} \omega_i$

Таблица 3.5. Форма записи результатов

№ п/п	Массовая доля маленной кислоты в сополимере α_i	Массовая доля фракций в образце ω_i	$\alpha_i \omega_i$	$\alpha_i^2 \omega_i$
1				
...				
20		$\sum_{i=1}^{20} \omega_i = 1$	$\sum_{i=1}^{20} \omega_i \alpha_i$	$\sum_{i=1}^{20} \omega_i \alpha_i^2$

ния с соответствующей абсциссой и ординатой соседних точек. Для каждого участка интегральной кривой определяют среднюю точку абсциссы α и ординату $\Delta\omega/\Delta\alpha$ — отношение отрезка ординаты к отрезку абсциссы, умноженное на отношение единиц масштаба по осям координат. Дифференциальную кривую распределения по составу сополимера строят в координатах $\Delta\omega/\Delta\alpha$ — α на одном графике с интегральной кривой (рис. 3.6). Площадь, ограниченная дифференциальной кривой и осью абсцисс, должна равняться 1. Точка перегиба интегральной кривой соответствует максимуму дифференциальной кривой. Чем уже область, ограниченная дифференциальной кривой, тем однороднее сополимер по составу.

Оценка степени неоднородности сополимера по составу. Количественной характеристикой степени неоднородности сополимера по составу является параметр неоднородности Φ . Параметр Φ рассчитывают по интегральной кривой распределения по составу сополимера. Для этого интегральную кривую разбивают на 20 участков и для каждого участка определяют средний состав сополимера α_i и массовую долю ω_i . Результаты вносят в табл. 3.5.

По данным таблицы рассчитывают параметр неоднородности по формуле (3.13).

Задание. Проанализировать характер полученных кривых распределения сополимера по составу, определить средний состав и степень неоднородности сополимера по составу.

Работа 3.4. Сополимеризация стирола с метакриловой кислотой и оценка констант сополимеризации

Цель работы: определить константы сополимеризации стирола с метакриловой кислотой по методу Майо — Льюиса.

Реактивы: стирол, метакриловая кислота, азобисизобутиронитрил, толуол, петролейный эфир, диметилформамид, азот или аргон, 0,1 н. спиртовой раствор КОН.

Приборы и посуда: ампулы или пробирки со шлифами (3 шт.), пипетки на 10 см³ (2 шт.), стаканы химические емкостью 100 см³ (3 шт.), палочки

Таблица 3.6. Форма записи результатов

№ п/п	Состав исходной смеси		Выход сополимера		Состав сополимера, % (мол.)		
	M_1/M_2 , моль	% (мол.)		г	%	$[m_1]$	$[m_2]$
		$[M_1]$	$[M_2]$				

стеклянные (3 шт.), часовое стекло (3 шт.), колбы конические (3 шт.), термостат, вакуум-сушильный шкаф, шпатель.

Порядок работы: 1) проведение радикальной сополимеризации смесей стирола с метакриловой кислотой различного состава в толуоле; 2) определение состава сополимеров по содержанию карбоксильных групп; 3) расчет констант сополимеризации.

Методика работы. В три тщательно вымытые, высушенные и пронумерованные ампулы (или пробирки с пришлифованными пробками) помещают по 0,025 г [0,5% (масс.)] инициатора — азобисизобутиронитрила и приливают по 5 см³ смеси стирола и метакриловой кислоты (МАК) следующих мольных составов: 1/4, 1/2 и 4/1. (Работу можно выполнить с другими соотношениями мономеров — 1/3, 1/1, 3/1 и 1/2, 1/1 и 2/1.) Затем в каждую ампулу добавляют по 5 см³ толуола. После растворения инициатора содержимое ампул продувают инертным газом (азотом или аргон), запаивают (или закрывают стеклянными пробками) и помещают в термостат, нагретый до 60 °С. Реакцию проводят до достижения системой сиропообразного состояния. Затем ампулы быстро охлаждают водопроводной водой до комнатной температуры; вскрывают и содержимое медленно выливают при перемешивании в стакан с осадителем (гексаном или петролейным эфиром). Пустую ампулу споласкивают небольшим количеством осадителя, который также выливают в стакан с осадителем. Осадок полимера отделяют от раствора декантацией, промывают свежей порцией осадителя и сушат на предварительно взвешенном часовом стекле в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы.

Состав сополимера определяют по содержанию карбоксильных групп (см. работу 3.1).

Результаты измерений вносят в табл. 3.6.

Обработка результатов. По мольной доле каждого мономера в исходной смеси и составу сополимера для трех соотношений компонентов рассчитывают константы сополимеризации по методу Майо — Льюиса [уравнение (3.8)].

Результаты расчетов вносят в табл. 3.7.

Таблица 3.7. Форма записи результатов

№ п/п	$[M_1]/[M_2]$	$[m_1]/[m_2]$	r_1	r_2	$r_1 r_2$

На основании полученных данных строят график зависимости $r_1 = f(r_2)$ и по пересечению прямых определяют значения констант сополимеризации. Рассчитывают произведение $r_1 r_2$ и оценивают характер чередования звеньев мономеров в сополимере.

Задание. На основании рассчитанных констант сополимеризации стирола с метакриловой кислотой сделать вывод о сравнительной активности мономеров при сополимеризации и характере распределения звеньев в цепи сополимера.

Работа 3.5. Сополимеризация метилакрилата с 2-метил-5-винилпиридином и оценка констант сополимеризации

Цель работы: определить константы сополимеризации метилакрилата с 2-метил-5-винилпиридином по методу С. С. Медведева и А. Д. Абкина.

Реактивы: метилакрилат, 2-метил-5-винилпиридин, азобисизобутиронитрил, тетраэтиламмонийподид (0,02 н. раствор в 92%-м метиловом спирте), диоксан, метиловый спирт.

Приборы и посуда: полярограф с ртутным капельным электродом, электролизер для получения водорода, термостат типа Т-16, электролитические ячейки с внутренним анодом, ампулы на 5 см³ (4 шт.), шприц стеклянный на 1 см³, пипетки на 5 см³, мерная колба емкостью 25 см³, бюксы емкостью 10 см³ (5 шт.), баня со льдом, секундомер, шпатель, часовое стекло.

Порядок работы: 1) проведение радикальной сополимеризации смесей метилакрилата с 2-метил-5-винилпиридином различного состава в массе; 2) определение содержания непрореагировавших мономеров в пробах реакционной смеси полярографическим методом; 3) расчет констант сополимеризации.

Методика работы. В четыре тщательно вымытые и высушенные ампулы помещают по 0,0125 г инициатора — азобисизобутиронитрила и по 5 г метилакрилата (МА) с 2-метил-5-винилпиридином (МВП) следующих мольных составов: 1/4, 2/3, 3/2, 4/1. После перемешивания смеси и растворения инициатора ампулы осторожно запаивают и помещают в термостат. Температуру в термостате поддерживают равной 60 °С. По истечении 3 ч ампулы извлекают из термостата, охлаждают в бане со льдом, вскрывают и отбирают пробы для полярографического определения содержания непрореагировавших мономеров.

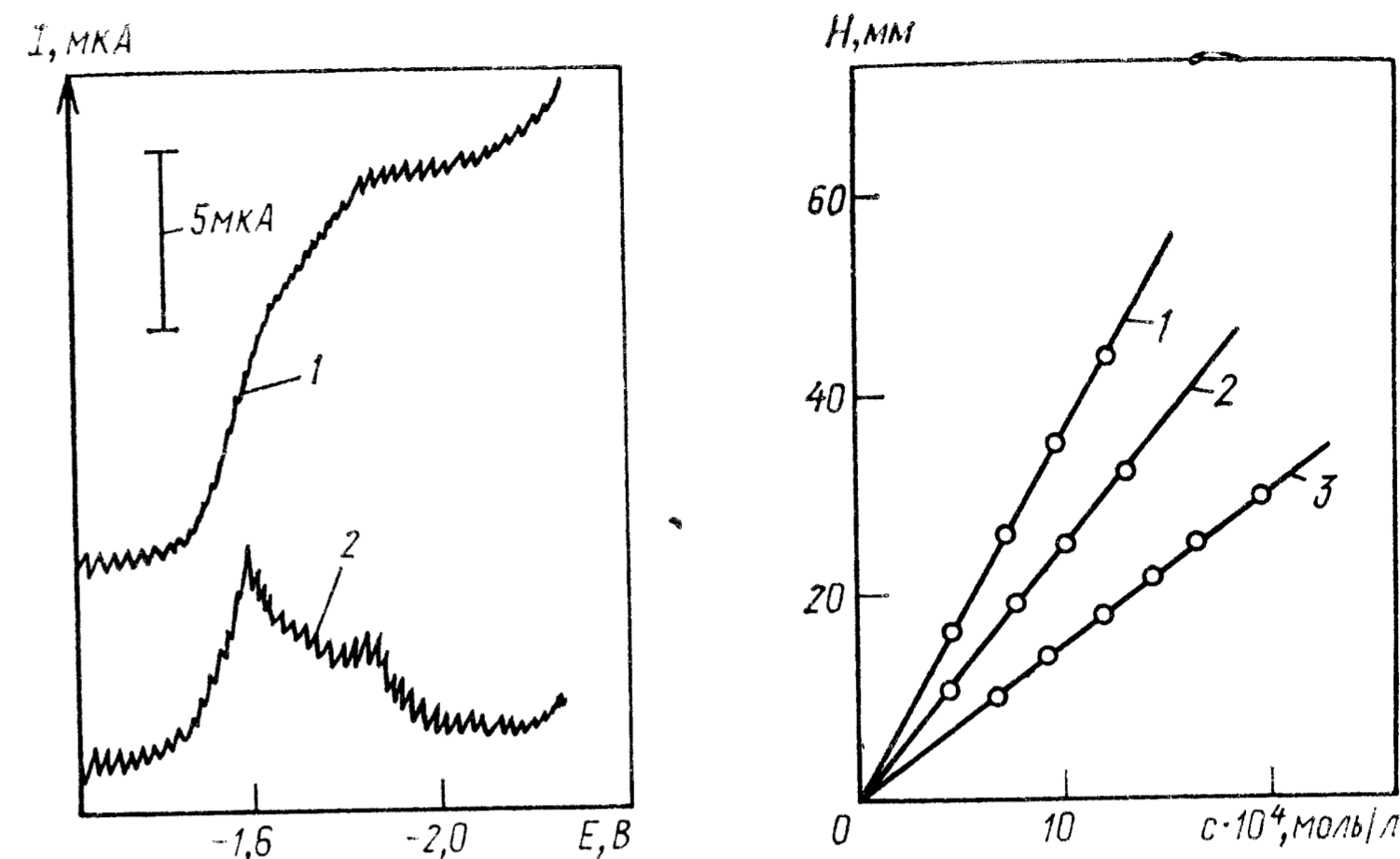


Рис. 3.7. Полярограммы (I — сила тока, E — потенциал) раствора, содержащего $8,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л метилакрилата и $7,9 \cdot 10^{-2}$ моль/л 2-метил-5-винилпиридина на фоне $(C_2H_5)_4NI$ (относительно донной ртути):

1 — интегральная кривая; 2 — дифференциальная кривая

Рис. 3.8. Калибровочные кривые для метакрилата (МА) и 2-метил-5-винилпиридина (МВП) на фоне 0,02 н. раствора $(C_2H_5)_4NI$ в 92%-м метиловом спирте (H — высота волны, c — концентрация):

1 — по интегральным кривым МА, $S=1/100$; 2 — по дифференциальным кривым МА, $S=1/5$; 3 — по интегральным кривым МВП, $S=1/100$

Проведение анализа. Пробу реакционной смеси (0,1 см³) растворяют в 3 см³ диоксана в мерной колбе емкостью 25 см³ и доливают до метки метиловым спиртом. В термостатируемый электролизер с внутренним анодом помещают V_1 (см³) фона 0,02 н. раствора $(C_2H_5)_4NI$ в 92%-м метиловом спирте и добавляют V_2 (см³) исследуемого раствора. Для удаления из растворов растворенного кислорода через раствор пропускают ток электролитического водорода в течение 5 мин и полярографируют при 25 °С, записывая интегральную кривую при подходящей чувствительности (например, 10^{-7} А/мм) и дифференциальную кривую при 10^{-8} — 10^{-9} А/мм, начиная запись в обоих случаях с потенциала $-1,2$ В (рис. 3.7).

Содержание мономеров определяют по калибровочным кривым (рис. 3.8) следующим образом. Измерив высоту первого дифференциального максимума, по калибровочной кривой 2 находят концентрацию метилакрилата и по кривой 1 соответствующую этой концентрации высоту волны h_1 . Разность между h_0 суммарной интегральной кривой и h_1 за счет метилакрилата дает высоту волны h_2 2-метил-5-винилпиридина, концентрацию которого можно рассчитать по кривой 3 . Если проба содержит большее количество мономеров, то исходный раствор разбавля-

Таблица 3.8. Форма записи результатов

№ п/п	Состав исходной смеси, % (мол.)		Содержание непрореагировавших мономеров, % (мол.)		Состав сополимера, % (мол.)	
	M_1^0	M_2^0	M_1	M_2	m_1	m_2

ют метиловым спиртом. Ошибка определения составляет 2,3%. Результаты измерений вносят в табл. 3.8.

Обработка результатов. На основании полученных данных строят график зависимости m_1/M_1^0 от M_1^0 . По графику определяют, при каком соотношении компонентов исходной смеси система метилакрилат — 2-метил-5-винилпиридин образует азеотроп. Так как для исследуемой системы, согласно литературным данным, $M_1^0/M_2^0 \approx M_1/M_2$, то для определения констант сополимеризации можно использовать упрощенный метод расчета, предложенный С. С. Медведевым и А. Д. Абкиным.

Согласно указанному методу для всех составов исходной мономерной смеси рассчитывают значения k по уравнению $M_1/M_1^0 = (M_2/M_2^0)^k$ и затем константы сополимеризации r_1 и r_2 по уравнению

$$r_1 = kr_2(M_2^0/M_1^0) + k - (M_2^0/M_1). \quad (3.16)$$

Результаты расчетов вносят в табл. 3.9.

На основании полученных данных строят график зависимости r_1 от r_2 и по пересечению кривых определяют значения констант сополимеризации. Рассчитывают произведение $r_1 r_2$ и оценивают характер чередования звеньев в цепи сополимера.

Задание. На основании рассчитанных констант сополимеризации метилакрилата с 2-метил-5-винилпиридином сделать вывод о сравнительной активности мономеров при сополимеризации и характере распределения звеньев в цепи сополимера.

Работа 3.6. Сополимеризация метилметакрилата с метакриловой кислотой и оценка констант сополимеризации

Цель работы: определить константы сополимеризации метилметакрилата с метакриловой кислотой по методу Файнмана — Росса.

Реактивы: метилметакрилат, метакриловая кислота, азобисизобутиронитрил, диоксан, петролейный эфир или гексан, азот или аргон, 0,1 н. спиртовой раствор КОН.

Приборы и посуда: ампулы или пробирки со стеклянными пробками (4 шт.), пипетки на 10 см³ (2 шт.), стаканы химические емкостью 100 см³ (4 шт.), стеклянные палочки (4 шт.), часовое стекло (4 шт.), колбы конические (4 шт.), термостат, вакуум-сушильный шкаф, шпатель, часовое стекло.

Таблица 3.9. Форма записи результатов

№ п/п	M_1^0	M_2^0	k	$r_1 = f(r_2)$

Порядок работы: 1) проведение радикальной сополимеризации смесей метилметакрилата с метакриловой кислотой различного состава в диоксане; 2) определение состава сополимеров по содержанию карбоксильных групп; 3) расчет констант сополимеризации.

Методика работы. В четыре тщательно вымытые и высушенные ампулы (или пробирки) помещают по 0,025 г инициатора — азобисизобутиронитрила и приливают по 5 см³ смеси метилметакрилата и метакриловой кислоты следующих мольных составов: 4/1, 3/2, 2/3, 1/4. (Работу можно выполнить с другими соотношениями мономеров: 1/3, 1/1 и 3/1 и 1/2, 1/1 и 2/1.) Затем в каждую ампулу добавляют по 5 см³ диоксана. Смеси перемешивают до растворения инициатора, затем ампулы или пробирки продувают инертным газом, запаивают (или закрывают стеклянными пробками) и помещают в термостат при 60 °С. Сополимеризацию проводят до степени конверсии 5—10%, которую определяют по достижению реакционной системой сиропообразного состояния. Затем ампулы извлекают из термостата, быстро охлаждают водопроводной водой до комнатной температуры, осторожно вскрывают и содержимое медленно выливают при перемешивании в стакан с 100 см³ осадителя (петролейный эфир или гексан). Ампулы споласкивают небольшим количеством осадителя, который также выливают в стакан с осажденным полимером. Осадок полимера декантируют, тщательно промывают свежей порцией осадителя и сушат на предварительно взвешенном часовом стекле в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы при температуре 30—40 °С.

Содержание кислоты в сополимере определяют по содержанию карбоксильных групп (см. работу 3.1).

Форма записи результатов приведена в работе 3.4.

Обработка результатов. По данным эксперимента для каждого опыта по уравнению состава сополимера (3.9) рассчитывают значения $F^2/f = x$ и $(F/f)(f-1) = y$. Результаты вносят в табл. 3.10.

На основании полученных данных строят график зависимости $y = \varphi(x)$.

Угловой коэффициент прямой соответствует значению r_1 , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, — значению r_2 с обратным знаком.

Таблица 3.10. Форма записи результатов

№ п/п	$F = [M_1]/[M_2]$	$f = [m_1]/[m_2]$	$y = (F/f)(f-1)$	$x = F^2/f$

Задание. На основании рассчитанных констант сополимеризации метилметакрилата с метакриловой кислотой сделать вывод о сравнительной активности исследованных мономеров при сополимеризации и характере распределения звеньев в цепи сополимера.

Работа 3.7. Сополимеризация метилметакрилата со стиролом и оценка констант сополимеризации

Цель работы: определить константы сополимеризации метилметакрилата со стиролом интегральным методом Майо — Льюиса по результатам опыта для одного соотношения мономеров.

Реактивы: метилметакрилат, стирол, этилбензол, азобисизобутиронитрил, диэтиловый эфир.

Приборы и посуда: реакционный сосуд с прижимной резиновой пробкой на 10 см³, пипетка на 5 см³ (3 шт.), микрошприц на 2 мкл, бюксы для взвешивания (3 шт.), термостат, газовый хроматограф, шпатель, часовое стекло.

Порядок работы: 1) проведение радикальной сополимеризации метилметакрилата со стиролом в этилбензоле при одном соотношении мономеров; 2) определение содержания остаточных мономеров в пробах реакционной смеси хроматографическим методом; 3) расчет констант сополимеризации.

Методика работы. В чистый реакционный сосуд емкостью 10 см³ с прижимной резиновой пробкой (которым может служить флакончик из-под пенициллина) помещают 1,04 г стирола и 1 г метилметакрилата (взятых в соотношении 1 : 1), добавляют 4,76 см³ этилбензола и тщательно перемешивают. Затем из смеси отбирают микрошприцем 5—6 проб по 2 мкл и последовательно хроматографируют. После каждого ввода пробы шприц несколько раз промывают сухим диэтиловым эфиром.

После отбора проб калибровочной серии в реакционную смесь вводят 0,02 г инициатора азобисизобутиронитрила, сосуд герметично закрывают самоуплотняющейся пробкой, на пробку накладывают прижимное кольцо и затягивают его провололочной оплеткой. Реакционный сосуд помещают в термостат при 70 °С.

По истечении 15 мин от начала сополимеризации, не извлекая сосуд из термостата, отбирают первую пробу (2 мкл), прокалывая шприцем эластичную пробку. Хроматографический анализ остаточных мономеров в реакционной смеси проводят через каждые 15 мин в течение 3 ч.

Таблица 3.11. Форма записи результатов

№ п/п	Площадь пика S_i , мм ²			S_i/S_p			k_i			$k_{i(ср)}$		
	стирол	ММА	этил-бензол	стирол	ММА	этил-бензол	стирол	ММА	этил-бензол	стирол	ММА	этил-бензол

Хроматографическая колонка из нержавеющей стали длиной 0,8 м и внутренним диаметром 6 мм заполнена сорбентом. Рабочая температура колонки 98 °С. Газ-носитель — гелий, давление гелия на входе в колонку 0,04 МПа, объемная скорость сжатого воздуха 600 см³/мин, объемная скорость водорода 60 см³/мин, объем отбираемой пробы 2 мкл. Чувствительность прибора определяется экспериментально. Прибор подготавливается к работе по инструкции, прилагаемой к хроматографу.

Полученные на хроматографе пики характеризуют состав реакционной смеси и концентрацию ее компонентов в данный момент времени. Пики идентифицируют, сравнивая с хроматограммами индивидуальных веществ, и вычисляют их площади. Если пики имеют симметричную форму, то вычисляют площадь треугольника, описанного вокруг хроматографической кривой.

Относительные калибровочные коэффициенты для каждого мономера k_i рассчитывают по формуле

$$k_i = (c_i/c_p)/(S_i/S_p), \quad (3.17)$$

где c_i — исходная концентрация каждого из мономеров, моль/л; c_p — концентрация растворителя, моль/л; S_i — площадь пика каждого из сомономеров, мм²; S_p — площадь пика растворителя, мм².

Данные расчета для проб калибровочной серии вносят в табл. 3.11.

Концентрацию мономеров рассчитывают по уравнению

$$c_i = k_{i(ср)} c_p (S_i/S_p), \quad (3.18)$$

где c_i — концентрация мономера в любой момент времени реакции, моль/л; c_p — концентрация растворителя, моль/л; $k_{i(ср)}$ — относительный калибровочный коэффициент i -го компонента; S_i/S_p — отношение площади пика i -го компонента к площади растворителя.

Данные расчета вносят в табл. 3.12.

Обработка результатов. На основании полученных данных строят график зависимости мольной концентрации мономеров M_1 и M_2 от времени. По графику определяют концентрации мономеров, соответствующие нескольким выбранным моментам времени, подставляют в интегральное уравнение состава сополимеров (3.10) и рассчитывают константы сополимеризации r_1 и r_2 , произвольно выбирая параметр p (в данной работе $p = -4$,

Таблица 3.12. Форма записи результатов

№ п/п	Время отбора пробы, мин	Площадь пика S_i , мм ²			S_i/S_p			Концентрация мономера c_i , моль		
		стирол	ММА	этил-бензол	стирол	ММА	этил-бензол	стирол	ММА	этил-бензол
1	0									
2	15									
3	30									
...										

Таблица 3.13. Форма записи результатов

№ п/п	Время, мин	$[M_1^0]$	$[M_2^0]$	$[M_1]$	$[M_2]$	$\frac{[M_1^0]}{[M_2]}$	$\lg \frac{[M_1^0]}{[M_1]}$	$\lg \frac{[M_2^0]}{[M_2]}$	ρ	r_1	r_2	$r_1 r_2$

—2, —1, —0,5, +1). Расчетные данные для нескольких значений времени вносят в табл. 3.13.

На основании полученных данных строят график $r_1 = f(r_2)$ и по области или по точке пересечения прямых графически определяют константы сополимеризации и сравнивают их значения с литературными данными. По произведению $r_1 r_2$ оценивают характер чередования звеньев в сополимере.

Задание. На основании рассчитанных констант сополимеризации метилметакрилата со стиролом сделать вывод о сравнительной активности мономеров при сополимеризации и характере распределения звеньев в цепи сополимера.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие факторы влияют на состав сополимеров при радикальной сополимеризации?
2. При каких значениях констант сополимеризации можно получить чередующийся сополимер?
3. Каким будет распределение звеньев в сополимере, если $r_1 < 1$, а $r_2 > 1$?
4. Как влияют константы сополимеризации на зависимость состава сополимера от состава исходной мономерной смеси?
5. Что характеризует параметр неоднородности сополимера и какие значения он может принимать?

6. Как влияет строение мономеров на константы сополимеризации и какие параметры учитывают это влияние?
7. Чем объясняется изменение состава сополимера с увеличением степени конверсии при сополимеризации?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Стрепихеев А. А., Дервицкая В. А. Основы химии высокомолекулярных соединений. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1976. С. 109—115.
- Шур А. М. Высокомолекулярные соединения. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Высшая школа, 1981. С. 129—144.
- Оудиан Дж. Основы химии полимеров: Пер. с англ./Под ред. В. В. Коршака. М.: Мир, 1974. С. 333—410.
- Хэм Д. Сополимеризация: Пер. с англ./Под ред. В. А. Кабанова. М.: Химия, 1971. С. 11—14.
- Мягченков В. А., Френкель С. Я. Композиционная неоднородность сополимеров. Л.: Химия, 1988. С. 13—45.

ГЛАВА 4

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

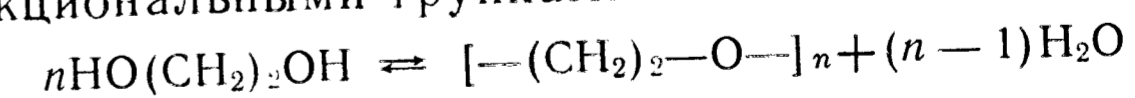
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Поликонденсацией называется процесс образования полимеров из би- или полифункциональных мономеров, сопровождающийся выделением побочных низкомолекулярных соединений (воды, спирта и т. д.). При поликонденсации элементный состав звеньев полимера не совпадает с элементным составом исходных веществ. Поликонденсация происходит в результате взаимодействия функциональных групп.

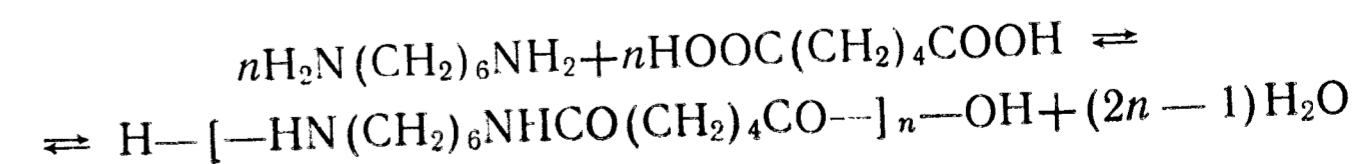
Различают *гомополиконденсацию*, в которой участвуют однородные молекулы с различными реакционноспособными функциональными группами:



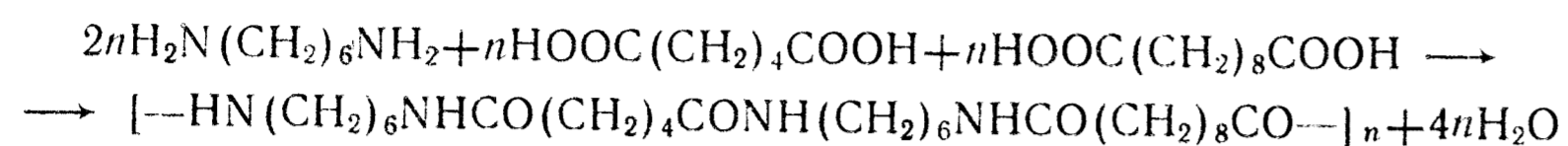
или однородные молекулы с одинаковыми реакционноспособными функциональными группами:



и *гетерополиконденсацию*, в которой участвуют разнородные реакционноспособные молекулы с функциональными группами:

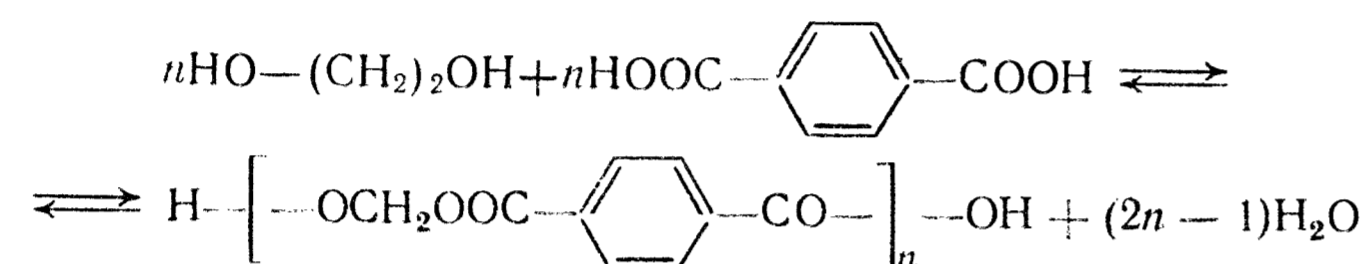


Сополиконденсация — процесс получения высокомолекулярных соединений, в котором участвуют два или большее число мономеров, каждый из которых способен образовывать собственный полимер:

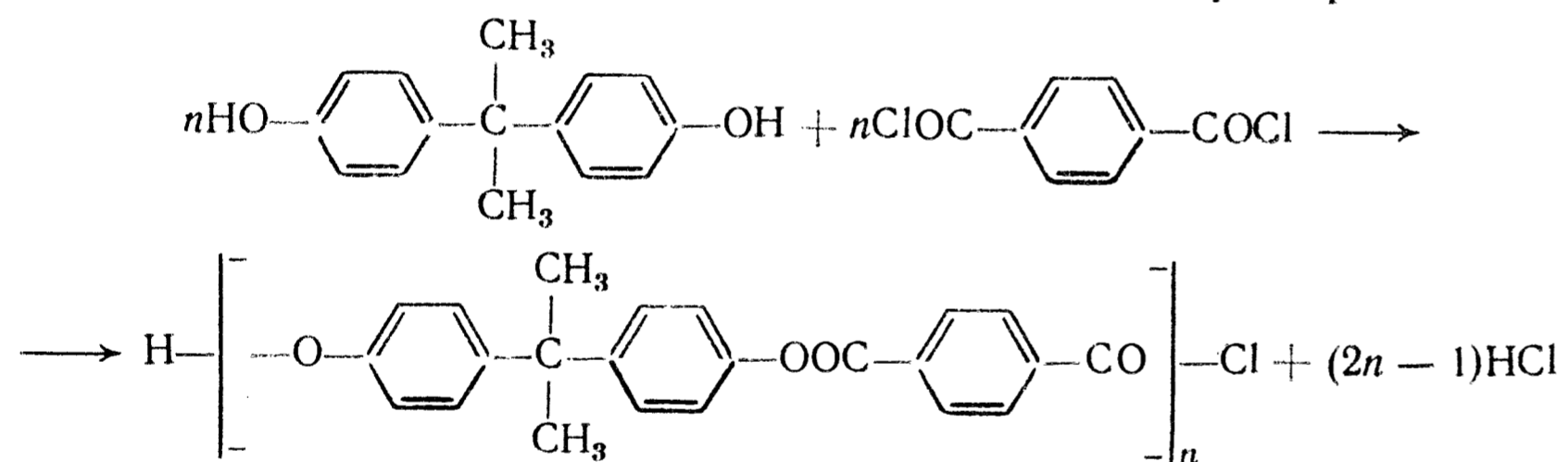


По характеру химических процессов, лежащих в основе реакции поликонденсации, различают *равновесную* и *неравновесную* поликонденсацию.

Если в результате поликонденсации наряду с полимерами получается низкомолекулярное вещество, способное реагировать в условиях реакции с образовавшимся полимером, то процесс является равновесным, например



Если образовавшееся при поликонденсации низкомолекулярное соединение не реагирует в условиях реакции с полимером, то поликонденсация является неравновесной, например



При проведении неравновесной поликонденсации подбирают такие реагенты и условия, чтобы реакция протекала в области, далекой от равновесия, т. е. отсутствовали реакции деструкции полимера, обменные реакции и т. д. Это достигается проведением процесса при таких низких температурах, при которых обменные реакции замедлены, а исходные вещества достаточно реакционноспособны (например, дихлорангидриды дикарбоновых кислот).

Для синтеза полимеров поликонденсацией можно использовать различные химические реакции, например этерификацию, амидирование, замещение и др.

Для максимального превращения исходных веществ в полимер из реакционной системы необходимо удалять выделяющийся низкомолекулярный продукт реакции. С этой целью поликонденсацию проводят при повышенных температурах (обычно в

токе инертного газа), причем на заключительной стадии процесс проводят в вакууме.

Смещение равновесия путем удаления из сферы реакции низкомолекулярного соединения способствует получению полимера с высокой молекулярной массой.

В некоторых случаях при взаимодействии функциональных групп параллельно поликонденсации может протекать реакция образования циклов. Возможность протекания циклизации или линейной поликонденсации определяется в основном строением исходного бифункционального вещества и условиями проведения реакции. Циклизация является основным направлением реакции в тех случаях, когда в результате образуются ненапряженные пяти- и шестичленные циклы (например, при циклизации аминотриолеиновой, аминотриолеиновой и оксимасляной кислот). Если при внутримолекулярном взаимодействии должны образоваться восьми-, девяти-, десятичленные циклы, то циклизации не происходит, и в результате образуются только линейные полимеры.

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕСС ПРОТЕКАНИЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Влияние концентрации мономера. Поликонденсация протекает по ступенчатому механизму. Сначала образуются димеры, тримеры, тетрамеры, затем олигомеры и т. д. Молекулярная масса увеличивается постепенно за счет последовательного соединения молекул. Скорость реакции определяется скоростью расходования функциональных групп. Молекулярная масса полимера зависит от степени расходования функциональных групп и от эквивалентности этих групп. Большие молекулярные массы получаются только при степени превращения функциональных групп $> 0,98$. Отсюда следует, что в большинстве случаев поликонденсацию нужно проводить периодическим способом до предельной степени превращения. Поскольку скорость реакции пропорциональна концентрации функциональных групп, то в конце процесса доля прореагировавших групп мала, и поэтому скорость реакции очень низка.

Влияние температуры. Зависимость константы скорости реакции от температуры определяется уравнением Аррениуса:

$$k = A e^{-E/RT}, \quad (4.1)$$

Соотношение скоростей реакций циклизации и линейной поликонденсации определяет соотношение выходов циклического соединения и линейного полимера:

$$\omega_{\text{ц}}/\omega_{\text{л}} = k_{\text{ц}}[\text{B}]/k_{\text{л}}[\text{B}] = k'_{\text{ц}}/k'_{\text{л}}, \quad (4.2)$$

где $\omega_{\text{ц}}$ — скорость циклизации; $\omega_{\text{л}}$ — скорость поликонденсации; $k_{\text{ц}}$ — эффективная константа скорости циклизации; $k_{\text{л}}$ — эффективная константа скорости

сти поликонденсации (в значение эффективной константы входит концентрация катализатора); $[B]$ — концентрация бифункционального соединения с различными функциональными группами.

Обозначив отношение k_u'/k_n' через L и подставив значения k_u и k_n [см. уравнение (4.1)] в уравнение (4.2), получим:

$$L_1 = \frac{A_u'}{A_n'} \exp \left[\frac{E_n - E_u}{RT} \right]. \quad (4.3)$$

Для любой температуры T_2 :

$$L_2 = \frac{A_u''}{A_n''} \exp \left[\frac{E_n - E_u}{RT_2} \right]. \quad (4.4)$$

Соотношение L_2/L_1 определяет относительное изменение выхода циклического соединения при изменении температуры от T_1 до T_2 :

$$L_2/L_1 = \exp \left[\frac{E_n - E_u}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right]. \quad (4.5)$$

Поскольку предэкспоненциальные множители слабо зависят от температуры, можно их сократить. Тогда направление реакции будет зависеть от значения энергии активации.

Если энергии активации реакций циклизации и поликонденсации равны, т. е. $E_u = E_n$, отношение $L_2/L_1 = 1$ и, следовательно, в этом случае изменение температуры не влияет на направление реакции.

КИНЕТИКА ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

При рассмотрении кинетики поликонденсации принимают, что реакционная способность функциональных групп не зависит от размера молекул и вязкости реакционной среды. Это позволяет при расчетах пользоваться единой константой скорости реакции и вместо концентрации молекул использовать концентрации функциональных групп. Скорость линейной поликонденсации определяется скоростью изменения концентрации одной из функциональных групп (c_A) или (c_B):

$$-dc_A/dt = -dc_B/dt = k_1 c_K c_A c_B = k c_A c_B, \quad (4.6)$$

где c_K — концентрация катализатора, принимаемая за постоянную величину в течение всего процесса; $k = k_1 c_K$ — эффективная константа скорости.

Принимая, что $c_A \approx c_B = c$, получим

$$-dc/dt = kc^2. \quad (4.7)$$

Интегрируя это уравнение и подставляя $c = c_0(1-p)$, где p — степень завершенности реакции по исчерпыванию функциональных групп, получаем

$$c_0 kt = \frac{1}{1-p} - \text{const}, \quad (4.8)$$

где c_0 — начальная концентрация функциональных групп.

Катализаторами поликонденсации служат те же соединения, которые катализируют реакции монофункциональных веществ. Например, в качестве катализаторов полиэтерификации используют минеральные кислоты, сульфокислоты и т. д.

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ МАССУ ПОЛИМЕРА

Средняя степень поликонденсации образующегося полимера \bar{P}_n равна:

$$\bar{P}_n = c_0/c = 1/(1-p) = \text{const} + kc_0 t. \quad (4.9)$$

Как видно из уравнения (4.9), величина \bar{P}_n линейно возрастает во времени. Однако при $p > 0,99$ наблюдается отклонение от линейной зависимости. Высокомолекулярные продукты могут быть получены при степенях превращения $p > 0,95$. При меньших конверсиях образуются лишь олигомерные соединения. Теоретически при линейной поликонденсации предельное значение \bar{P} может быть бесконечно велико, так как макромолекулы могут соединяться друг с другом. Однако практически достичь значения $\bar{P}_n \approx 10^3$ очень трудно. Одна из причин этого — неравенство концентраций функциональных групп в исходной смеси. В этом случае предельное значение \bar{P}_n при $p=1$ определяют по уравнению

$$\bar{P}_n = (1+r)/(1-r), \quad (4.10)$$

где $r = c_{A_0}/c_{B_0}$ — отношение начальных концентраций функциональных групп.

Практически величина p никогда не достигает 1, и поэтому

$$\bar{P}_n = \frac{1+r}{1+r-2rp}. \quad (4.11)$$

Для получения высокомолекулярных полимеров состав мономерной смеси должен быть близок к стехиометрическому. Например, для $r=0,91$ $\bar{P}_n=10$; для $r=0,99$ $\bar{P}_n=100$. Только при $r=0,999$ $\bar{P}_n=1000$. При расчете принималось, что $p=1$, поэтому на практике предельное значение \bar{P}_n ниже.

Для соблюдения принципа эквивалентности функциональных групп используются бифункциональные соединения, содержащие разные функциональные группы типа $a-A-b$ (например, гидроксид- или аминокислоты) или стехиометрические комплексы исходных веществ (например, солей диаминов и дикарбоновых кислот).

Отклонение от эквивалентности может обуславливаться образованием в реакционной системе в результате побочных реакций монофункциональных соединений, которые обрывают цепь. Уменьшение молекулярной массы может также происходить и при избытке одного из компонентов в исходной смеси. Часто небольшие количества монофункциональных соединений специ-

ально вводят в реакционную смесь для регулирования молекулярной массы полимеров и придания стабильности продукту (на концах цепи образуются функциональные группы одного типа). В таком случае их называют стабилизаторами молекулярной массы.

Молекулярная масса полимера в равновесных условиях не зависит от концентрации мономера. Скорость же поликонденсации пропорциональна концентрации реагирующих веществ. Поэтому с повышением концентрации мономера сокращается время, необходимое для достижения равновесия и получения полимера с максимальной молекулярной массой.

Выделяющиеся в процессе поликонденсации низкомолекулярные вещества способны реагировать с образовавшимися макромолекулами. Зависимость предельной степени поликонденсации от концентрации низкомолекулярного вещества n_a выражается уравнением поликонденсационного равновесия

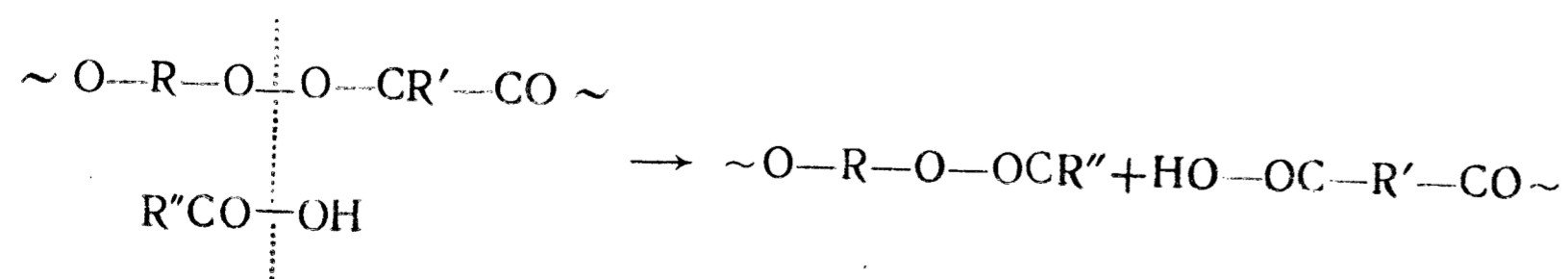
$$\bar{P}_n = \sqrt{k/n_a}, \quad (4.12)$$

где k — константа поликонденсационного равновесия.

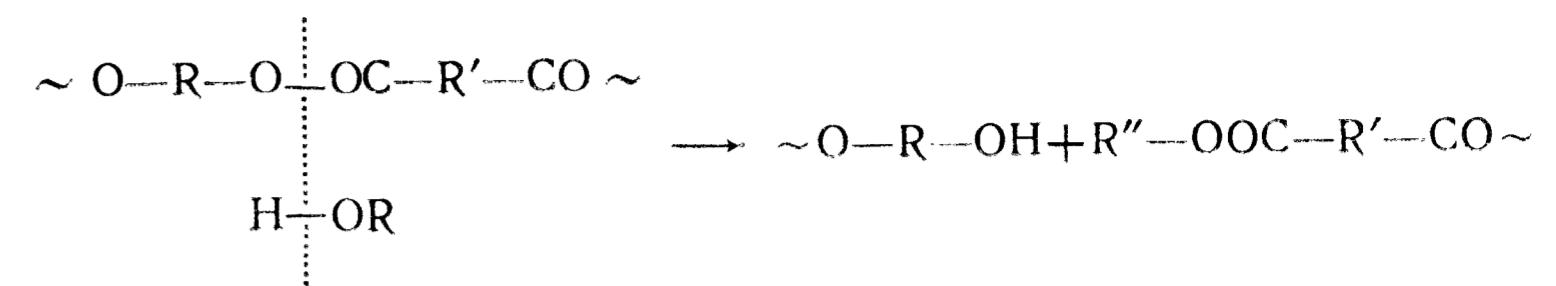
Из уравнения следует, что для получения высокомолекулярного полимера необходимо тщательное удаление низкомолекулярного соединения.

РЕАКЦИИ ДЕСТРУКЦИИ И ОБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ ПРИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение (ММР) продукта поликонденсации определяется равновесным состоянием системы. До достижения равновесия ММР непрерывно изменяется в результате протекания различных реакций перераспределения цепей. При этом наряду с реакциями конденсации протекают реакции деструкции под влиянием выделяющегося побочного низкомолекулярного вещества и, как правило, с участием исходных компонентов. Например, под действием исходных компонентов — кислоты или спирта или при взаимодействии концевых групп макромолекул, а также в результате обменной реакции эфирных групп могут протекать реакции переэтерификации. При действии кислоты протекают реакции *ацидолиза*:

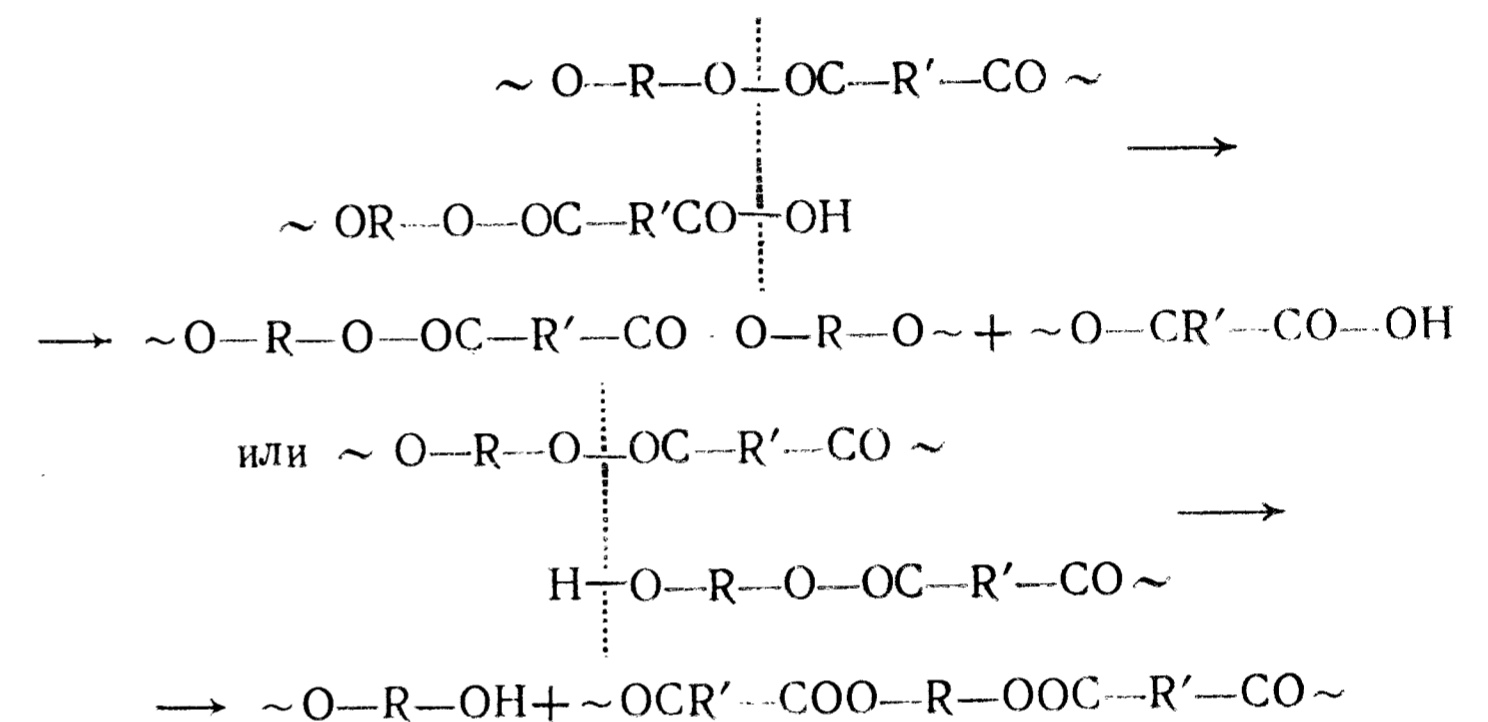


а при действии спирта — реакции *алкоголиза*:



В результате этих реакций суммарное число эфирных связей не меняется, но уменьшается средняя молекулярная масса полиэфира.

При внутримолекулярной переэтерификации за счет концевых групп макромолекулы



средняя молекулярная масса полиэфира не изменяется, но может измениться ММР.

Установлено, что скорость уменьшения молекулярной массы при деструкции зависит от средней молекулярной массы исходного полимера. При деструкции более высокомолекулярных полимеров (полиэфиров, полиамидов и др.) наблюдается более резкое уменьшение молекулярной массы, чем при деструкции тех же условиях полимеров с меньшей молекулярной массой.

СПОСОБЫ ПРОВЕДЕНИЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Поликонденсацию проводят в расплаве, растворе, на границе раздела фаз (межфазная поликонденсация), а также в твердой фазе.

Поликонденсацию в расплаве проводят в отсутствие растворителя или разбавителя при 200—280 °С. Во избежание окисления мономеров и термоокислительной деструкции полимера процесс осуществляют в атмосфере инертного газа и заканчивают обычно в вакууме для более полного удаления побочного низкомолекулярного вещества, выделяющегося при поликонденсации (воды, аммиака, хлорида водорода и т. д.).

Достоинствами этого способа являются возможность получения полимеров из мономеров с пониженной реакционной способностью, высокий выход полимера и его высокая степень чистоты, сравнительная простота технологической схемы и возможность использования полимера в виде расплава для формования волокон и пленок.

К недостаткам рассматриваемого способа поликонденсации относятся необходимость использования термически стойких мономеров, большая продолжительность процесса и необходимость его проведения при высоких температурах, что вызывает деструкцию полимера.

При **поликонденсации в растворе** мономеры находятся в растворенном состоянии. Преимуществом этого способа является возможность осуществления процесса в относительно мягких условиях, что особенно важно при синтезе высокоплавких полимеров, когда высокая температура реакции в расплаве может вызвать деструкцию мономеров и полимера. Кроме того, при поликонденсации в растворе обеспечивается хорошая теплопередача и облегчается удаление низкомолекулярного побочного продукта. Полученные растворы полимеров можно непосредственно использовать для изготовления волокон и пленок.

Межфазная поликонденсация протекает на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей или жидкости и газа. Межфазная поликонденсация — гетерогенный необратимый процесс, скорость которого лимитируется скоростью диффузии реагентов к поверхности раздела фаз. Наиболее изучена поликонденсация на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей. Для проведения поликонденсации исходные реагенты растворяют раздельно в двух несмешивающихся жидкостях (фазах). При контакте приготовленных растворов на границе раздела фаз мгновенно образуется полимер, который непрерывно удаляют из зоны реакции, и процесс ведут до полного исчерпания мономеров. Для увеличения контакта компонентов фазы перемешивают.

Для межфазной поликонденсации наиболее целесообразно применять мономеры с высокой реакционной способностью (дихлорангидриды дикарбоновых кислот, диамины и бисфенолы), так как время контакта реагентов при этом уменьшается. Высокая реакционная способность мономеров позволяет осуществлять межфазную поликонденсацию при низких температурах, что исключает протекание побочных реакций. Поэтому межфазную поликонденсацию обычно проводят при комнатной температуре. При повышении температуры реакции, как правило, уменьшаются выход и молекулярная масса образующегося полимера. Механизм межфазной поликонденсации недостаточно изучен, поэтому условия ее проведения определяются эмпирическим путем. Преимущества этого способа получения полиме-

ров — высокие скорости и низкие температуры реакции. Кроме того, не требуется высокая степень очистки реагентов, стехиометрический состав поддерживается автоматически.

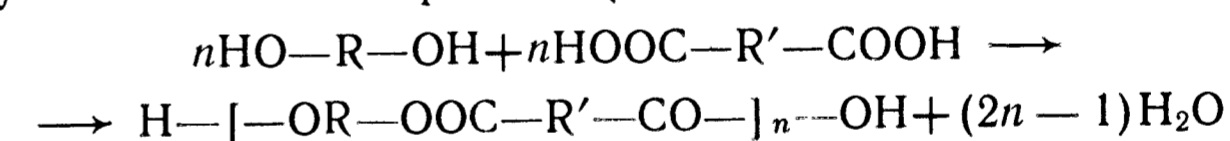
Межфазная поликонденсация ограничено применяется в промышленности ввиду необходимости использования дорогостоящих мономеров с высокой реакционной способностью (например, дихлорангидриды дикарбоновых кислот) и затратами на регенерацию растворителя. Рассматриваемый способ целесообразно применять для получения продуктов, синтез которых другими способами невозможен или затруднен (например, из термически нестойких мономеров, высокоплавких полимеров, для получения высокодисперсных полимерных порошков).

Поликонденсация в твердой фазе. Обычно поликонденсацию в твердой фазе проводят при нагревании в определенных условиях (часто с применением вакуума и водоотнимающих средств) порошкообразного линейного полимера или специально приготовленной из него пленки. Процесс протекает с высокой скоростью, которая резко возрастает по мере приближения к температуре плавления мономеров. Поликонденсацию в твердой фазе в основном используют при синтезе полимеров из мономеров, разлагающихся при температуре плавления.

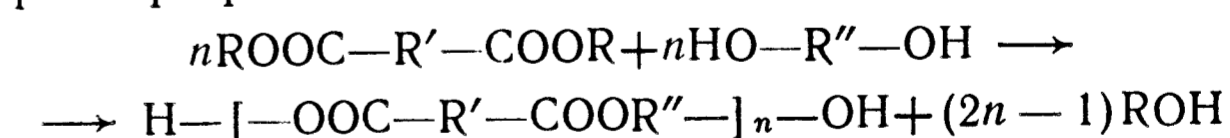
ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЖНЫХ ПОЛИЭФИРОВ

Линейные полиэфиры

Полиэфиры получают при взаимодействии дикарбоновых кислот с двухатомными спиртами (гликолями):



Полиэфиры образуются также при взаимодействии гликолей или двухатомных фенолов с дихлорангидридами двухосновных кислот. Одним из способов получения полиэфиrow является реакция переэтерификации:



При эквимольном соотношении мономеров образующиеся полиэфиры содержат карбоксильные и гидроксильные концевые группы. При избытке одного из мономеров получают полиэфиры с карбоксильными или гидроксильными концевыми группами.

Синтез полиэфиrow из гликолей и дикарбоновых кислот проводится главным образом в расплаве исходных веществ при высоких температурах (170—250 °С). Переэтерификацию проводят и в растворе высококипящего растворителя, а также методом межфазной поликонденсации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа 4.1. Получение линейных полиэфиров поликонденсацией адипиновой кислоты и диэтиленгликоля

Цель работы: определить влияние температуры на скорость поликонденсации и оценить энергию активации процесса.

Реактивы: адипиновая кислота, диэтиленгликоль, *n*-толуолсульфокислота, хлороформ, этиловый спирт, гидроксид калия (0,1 н. спиртовой раствор), фенолфталеин.

Приборы и посуда: четырехгорлая колба емкостью 100 см³ с механической мешалкой, термометр на 200 °С, обратный холодильник, трубка для ввода инертного газа (азота), баня со сплавом Вуда, химические стаканы или колбы Эрленмейера емкостью 100 см³, резиновая груша со стеклянным капилляром длиной 20 см и внутренним диаметром 6–8 мм, шпатель, часовое стекло.

Порядок работы: 1) проведение поликонденсации адипиновой кислоты и диэтиленгликоля при различных температурах; 2) определение концентрации реагирующих веществ в пробах реакционной смеси; 3) построение кинетических кривых поликонденсации; 4) определение энергии активации поликонденсации.

Методика работы. В реакционную колбу (рис. 4.1) помещают 9,5 см³ (0,1 моль) диэтиленгликоля, 14,6 г (0,1 моль) адипиновой кислоты и 0,152 г (0,8 моль) *n*-толуолсульфокислоты. Колбу помещают в предварительно нагретую баню со сплавом Вуда и проводят поликонденсацию при 150 °С. В один из отводов колбы через трубку подают ток инертного газа. Отвод, в который вставлен термометр, служит также и для отбора проб. В процессе поликонденсации после плавления массы через определенные промежутки времени отбирают пробы для анализа (определение количества щелочи, пошедшее на титрование).

Первую пробу отбирают через 45 мин, а затем через каждые 15 мин в течение 2,5 ч от начала реакции поликонденсации.

Аналогично проводят поликонденсацию при 160, 170 и 180 °С. Во время отбора проб мешалку останавливают. В стеклянный капилляр набирают примерно 1 см³ реакционной смеси и быстро выдувают ее в предварительно взвешенный с точностью до 0,001 г стакан емкостью 100 см³. Стакан с пробой охлаждают на воздухе и снова взвешивают. Затем в стакан наливают 10 см³ хлороформа и 10 см³ этилового спирта, растворяют полимер и титруют 0,1 н. спиртовым раствором КОН в присутствии фенолфталеина.

Обработка результатов. Для исследуемой реакционной системы уравнение баланса имеет вид

$$\omega = SN_0 + (1 - p)18N_0 + 190rN_0,$$

где ω — масса пробы реакционной смеси, г; N — число молей звеньев в пробе (прореагировавших и непрореагировавших); p — степень завершенности реак-

ции; r — отношение числа молей катализатора к числу молей звена; 190 — молекулярная масса *n*-толуолсульфокислоты.

В данном случае $r = 0,004$, S — средняя молекулярная масса звена полимера, приходящаяся на одну эфирную связь:

$$S = \frac{M_{aa} + M_{bb} - 2M_b \text{H}_2\text{O}}{2} = 108,$$

где M_{aa} — молекулярная масса адипиновой кислоты; M_{bb} — молекулярная масса диэтиленгликоля.

Количество щелочи, израсходованной на титрование пробы (в см³), определяется выражением

$$b = (1 - p)N_0 + rN_0.$$

На основании известных значений b можно рассчитать среднюю степень поликонденсации:

$$\bar{P}_n = \frac{1}{1 - p} = \frac{E - 18}{S + 190r - rE}$$

($E = \omega/b$ — нейтральный эквивалент смеси).

Для исследуемой системы диэтиленгликоль — адипиновая кислота можно записать:

$$\frac{1}{1 - p} = \frac{E - 18}{108,76 - 0,004E}.$$

На основании экспериментальных данных строят график зависимости $1/(1-p)$ от времени. По тангенсу угла наклона полученной прямой находят константу скорости реакции, которую определяют при четырех температурах. Далее строят зависимость $\lg k = j(1/T)$, где T — абсолютная температура. Тангенс угла наклона полученной прямой численно равен E/R , т. е. $E = \text{tg } \alpha R$, кДж/моль, $E = 19,15 \cdot \text{tg } \alpha$, кДж/моль.

Задание. Написать схему реакции образования полиэфира и объяснить влияние температуры на степень завершенности поликонденсации.

Работа 4.2. Получение линейных полиэфиров поликонденсацией 4-нитрофталеиновой кислоты и этиленгликоля

Цель работы: определить влияние температуры на скорость поликонденсации и оценить энергию активации процесса.

Реактивы: дихлорангидрид 4-нитрофталеиновой кислоты, этиленгликоль, диоксан (абсолютный), гидроксид калия (0,1 н. спиртовой раствор), фенолфталеин.

Приборы и посуда: трехгорлая колба емкостью 100 см³ с механической мешалкой, термометр на 100 °С, обратный холодильник, трубка для ввода инертного газа (азота), масляная баня, поглощательная колба Эрленмейера емкостью 100 см³ (2 шт.), реометр, система очистки азота от кислорода и диоксида углерода, пинцет, часовое стекло.

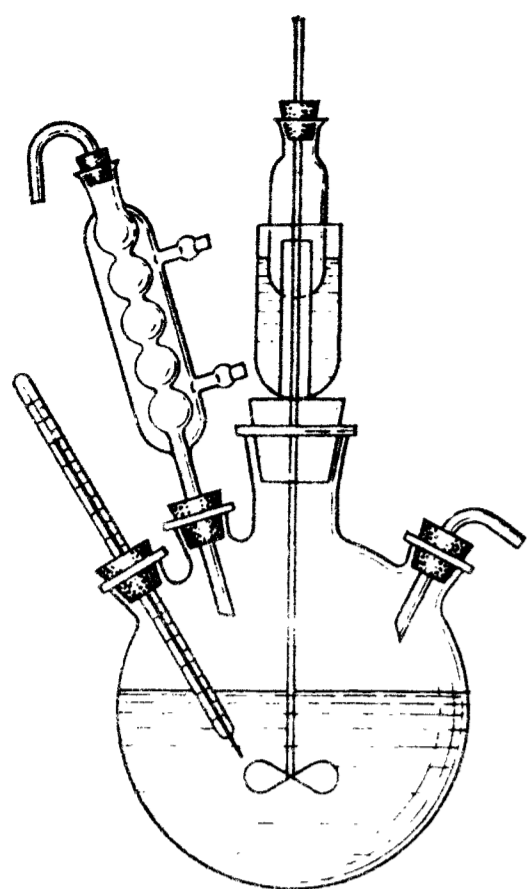


Рис. 4.1. Прибор для поликонденсации адипиновой кислоты и диэтиленгликоля

Порядок работы: 1) проведение поликонденсации дихлорангидрида 4-нитрофталевой кислоты и этиленгликоля в диоксане при различных температурах; 2) определение концентрации реагирующих веществ в пробах реакционной смеси; 3) построение кинетических кривых поликонденсации; 4) определение энергии активации поликонденсации.

Методика работы. В трехгорлую колбу емкостью 100 см³, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником (рис. 4.2), наливают раствор

12,4 г (0,05 моль) дихлорангидрида 4-нитрофталевой кислоты в 25 см³ диоксана (навески взвешивают в бюксах на аналитических весах). Колбу помещают в масляную баню и через отводную трубку подают очищенный от кислорода, влаги и диоксида углерода азот со скоростью 0,6 л/мин. По достижении требуемой температуры (опыты проводят при 60, 70, 80 и 90 °С) в реакционную колбу в один прием вводят раствор 3,1 г (0,05 моль) этиленгликоля в 25 см³ диоксана, предварительно нагретый до температуры реакции.

Поликонденсацию проводят в течение 4 ч. Постоянно выделяющийся в ходе поликонденсации хлорид водорода улавливают в поглотительных склянках и оттитровывают 0,1 н. раствором гидроксида калия. По расходу КОН определяют количество выделившегося хлорида водорода (индикатор — фенолфталеин).

Обработка результатов. Обозначим через a начальную концентрацию реагирующих веществ при $\tau=0$ и через x — изменение концентрации за время τ (15, 20, 30 мин и через 1, 2, 3 ч). Для исследуемой системы (12,4 г дихлорангидрида 4-нитрофталевой кислоты и 3,1 г этиленгликоля в 50 см³ диоксана) $a=2$ моль/л.

Массу хлорида водорода w (в г), выделившегося к моменту времени τ , можно определить по формуле

$$w = VT \cdot 36,5/56,$$

где V — объем 0,1 н. раствора КОН, израсходованного на титрование хлорида водорода, см³; T — титр 0,1 н. раствора КОН.

Переводя w HCl в моль/л раствора, получаем:

$$x = 5VT/14.$$

Отсюда

$$\frac{x}{a(a-x)} = \frac{5VT}{28 \left(2 - \frac{5VT}{14} \right)} = \frac{5VT}{2(28 - 5VT)}.$$

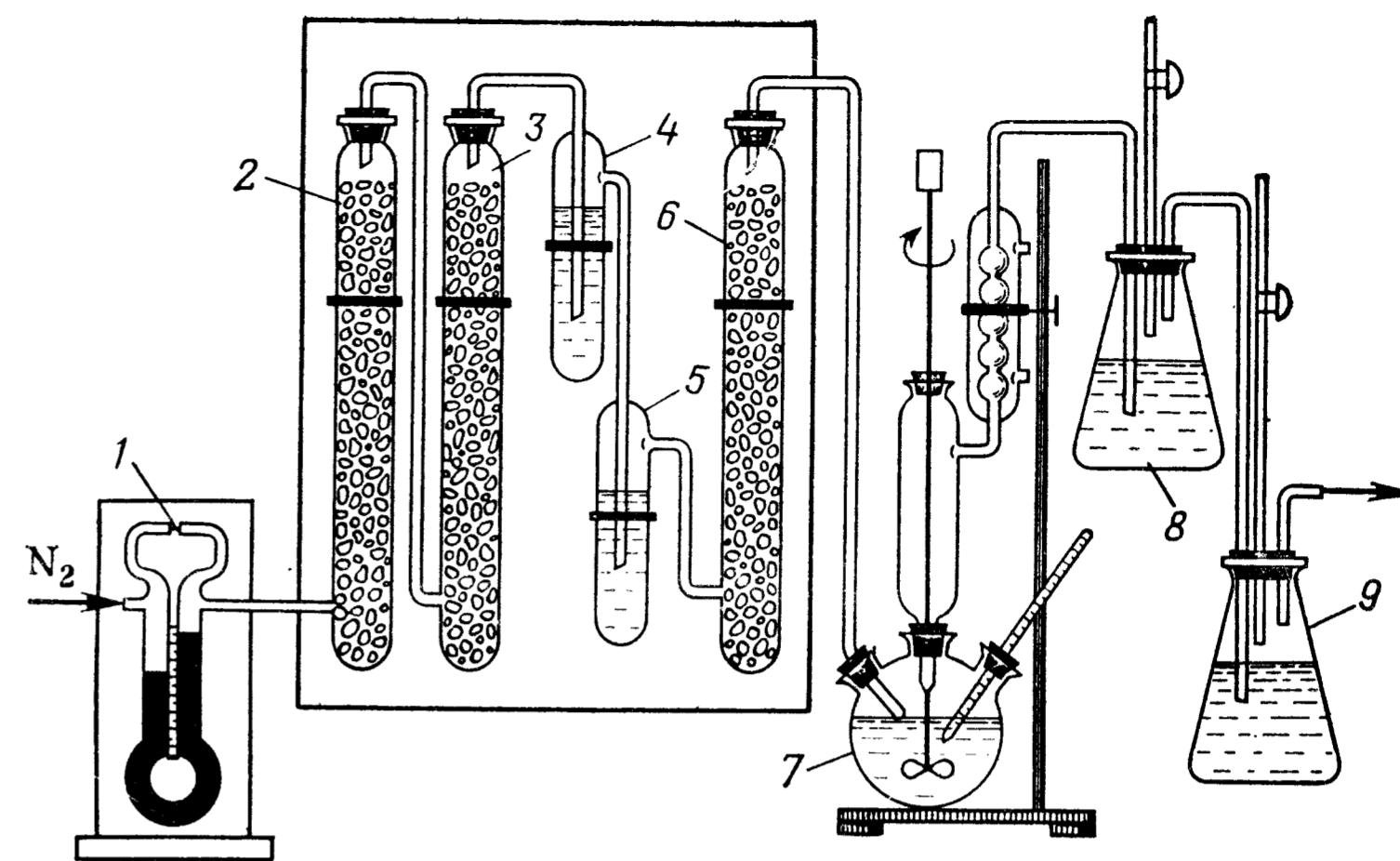


Рис. 4.2. Установка для поликонденсации:

1 — реометр; 2, 3 — очистительные колонки; 4, 5 — склянки с разбавленной и концентрированной серной кислотой соответственно; 6 — осушительная колонка; 7 — реакционная колба; 8, 9 — поглотительные склянки с титрованным раствором гидроксида калия

Полученные данные вносят в табл. 4.1.

На основании полученных данных строят график зависимости $x/a(a-x)$ от времени τ .

По тангенсу угла полученной прямой находят константу скорости реакции k . Константу скорости реакции определяют при четырех температурах. Затем строят зависимость $\lg k = f(1/T)$, где T — абсолютная температура. По тангенсу угла наклона полученной прямой определяют энергию активации поликонденсации (в кДж/моль):

$$E = 19,15 \cdot \operatorname{tg} \alpha.$$

Задание. Написать схему реакции образования полиэфира и объяснить, исходя из строения исходных мономеров, почему процесс поликонденсации протекает с низкой энергией активации.

Пространственные полиэферы

Возможность образования пространственных полимеров определяется числом функциональных групп в исходных мономеров. Общее число функциональных групп должно быть не менее трех, причем ни один из мономеров не должен быть менее чем бифункциональным. При большом числе функциональных групп (свыше 3—4 в каждом из мономеров) реакция поликонденсации очень быстро завершается образованием геля — нерастворимого каучукоподобного полимера. Общие закономерности

Таблица 4.1. Форма записи результатов

τ , мин	x , моль/л	$\frac{x}{a(a-x)}$	k , моль/л

процесса поликонденсации, приводящего к образованию линейных полимеров, распространяются и на образование полиэфиров пространственного строения.

Работа 4.3. Получение разветвленных полиэфиров поликонденсацией фталевого ангидрида и глицерина

Цель работы: получить полиэфир на основе фталевого ангидрида и глицерина, определить его растворимость в различных растворителях, состав и молекулярную массу.

Реактивы: фталевый ангидрид, глицерин (безводный), ацетон, 0,1 н. раствор гидроксида калия.

Приборы и посуда: фарфоровый стакан, стеклянная воронка, баня со сплавом Вуда, тигли (6 шт.), контактный термометр, колбы Эрленмейера (3 шт.), шпатель, часовое стекло.

Порядок работы: 1) проведение поликонденсации фталевого ангидрида и глицерина; 2) определение кислотного числа и молекулярной массы полимера в пробах реакционной смеси; 3) построение кривых зависимости кислотных чисел и молекулярной массы от продолжительности поликонденсации; 4) определение растворимости полиэфира; 5) определение числа омыления и эфирного числа.

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 °С и поддерживают эту температуру в течение 2 ч. Затем реакционную смесь нагревают до 200—220 °С и выдерживают при этой температуре до образования полимера, труднорастворимого в ацетоне. В процессе синтеза полиэфира отбирают пробы реакционной смеси для определения кислотного числа (см. работу 3.1). 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. Полученные данные вносят в табл. 4.2.

Затем определяют растворимость, число омыления и эфирное число полученного полиэфира.

Таблица 4.2. Форма записи результатов

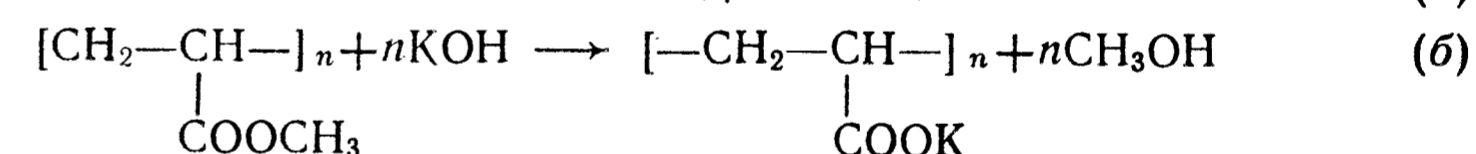
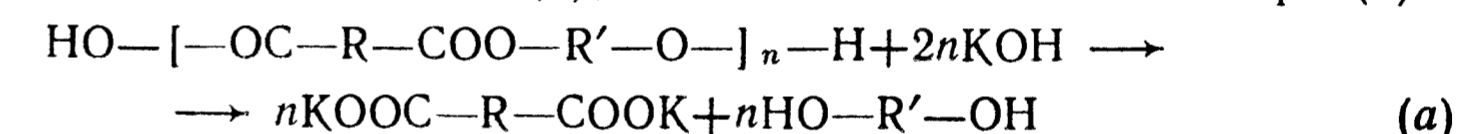
№ п/п	Время от начала опыта, ч	Объем 0,1 н. раствора КОН, пошедшего на титрование, см ³	Навеска полимера, г	Кислотное число	Молекулярная масса

Определение растворимости

В пробирку с пришлифованной пробкой помещают 0,5 г полимера, приливают 5 см³ растворителя и оставляют стоять в штативе на 2 ч при комнатной температуре, изредка встряхивая содержимое пробирки. По истечении 2 ч отмечают изменения, происшедшие в пробирке. При этом возможно либо полное растворение, либо ограниченное набухание полимера. В случае частичного растворения или набухания полимера следует проверить его растворимость при повышенной температуре. Для этого пробирку с испытуемой смесью нагревают на водяной бане с обратным холодильником в течение 30 мин, после чего вновь отмечают происшедшие изменения.

Определение числа омыления и эфирного числа

Число омыления характеризуется числом мг КОН, необходимым для нейтрализации свободных карбоксильных групп, содержащихся в 1 г исследуемого полимера. В сложных эфирах, не содержащих свободных карбоксильных групп, число омыления совпадает с эфирным числом. Сложноэфирная группа может находиться как в основной (а), так и в боковой цепи полимера (б):



Значение эфирного числа зависит от молекулярной массы звена полимера.

Ход определения. В две конические колбы емкостью 250 см³, снабженные обратными холодильниками, помещают точно взвешенные навески (0,5—1 г) исследуемого полимера и приливают пипеткой по 25 см³ 0,5 н. спиртового раствора КОН. Параллельно ставят контрольный опыт. Колбы с обратными холодильниками нагревают на водяной бане в течение 3 ч (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 НСl в присутствии фенолфталеина до исчезновения розовой окраски.

Эфирное число (Э. Ч.) рассчитывают по формуле

$$\text{Э. Ч.} = (a - b)T \cdot 1000/g,$$

где a — объем 0,5 н. раствора НСl, израсходованного на титрование контрольной пробы, см³; b — объем 0,5 н. раствора НСl, израсходованного на титрование анализируемой пробы, см³; T — титр кислоты, выраженной в мг КОН; g — навеска вещества, г.

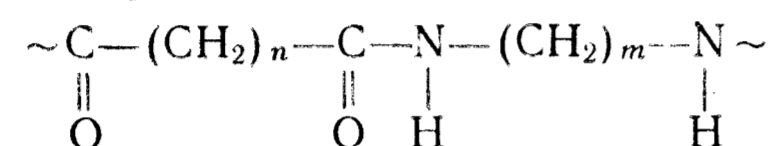
Обработка результатов. На основании полученных данных строят кривые изменения кислотного числа и молекулярной мас-

сы от продолжительности поликонденсации (молекулярную массу определяют химическим методом на основании анализа концевых групп полимера, см. гл. 11).

Задание. Написать схему реакции образования разветвленного полиэфира, проанализировать изменение состава и молекулярной массы полимера в ходе поликонденсации.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИАМИДОВ

Полиамиды представляют собой полимеры, макромолекулы которых содержат повторяющиеся амидные группы:



Полиамиды принято классифицировать в соответствии с числом атомов углерода в диамине (первая цифра) и дикарбоновой кислоте (вторая цифра). Так, продукт поликонденсации гексаметилендиамина и адипиновой кислоты называется полиамидом 6,6 (найлоном 6,6). Полиамиды, полученные при поликонденсации аминокислот или при полимеризации лактамов с раскрытием цикла, обозначают одной цифрой: полиамид 6 (найлон 6).

Полиамиды получают поликонденсацией диаминов с дихлорангидридами дикарбоновых кислот, поликонденсацией ω -аминокислот, а также полимеризацией лактамов.

Первые две реакции обычно проводят в расплаве, а поликонденсацию диаминов с дихлорангидридами проводят в растворе или на границе раздела фаз.

Работа 4.4. Получение найлона 6,6 поликонденсацией адипиновой кислоты и гексаметилендиамина (равновесный процесс)

Цель работы: получить полигексаметиленадипамид (найлон 6,6) и определить его характеристики.

Реактивы: адипиновая кислота, гексаметилендиамин, этиловый спирт, дистиллированная вода, инертный газ.

Приборы и посуда: стеклянные стаканы (3 шт.), воронка Бюхнера, капельная воронка, трехгорлая колба емкостью 100 см³ с механической мешалкой, трехгорлая колба емкостью 250 см³, термометр на 300 °С, баня со сплавом Вуда, шпатель, часовое стекло.

Порядок работы: 1) получение АГ-соли; 2) проведение поликонденсации; 3) определение содержания аминокислотных групп и молекулярной массы полиамида.

Методика работы. Навеску 21,9 г (0,192 моль) адипиновой кислоты растворяют в 170 см³ этилового спирта, раствор отфильтровывают на воронке Бюхнера и переливают в трехгорлую колбу емкостью 250 см³, снабженную механической мешалкой.

Одновременно 17,4 г гексаметилендиамина (0,15 моль) растворяют в смеси из 45 см³ этилового спирта и 16,5 см³ дистиллированной воды. Полученный раствор диамина отфильтровывают и постепенно в течение 15 мин вводят при интенсивном перемешивании в раствор кислоты. После этого перемешивание продолжают в течение 2 ч (при комнатной температуре). Образовавшийся осадок отделяют декантацией, фильтруют на воронке Бюхнера, промывают дважды этиловым спиртом и сушат на воздухе. Полученный продукт — полигексаметилендиамид (соль АГ) представляет собой бесцветные кристаллы с т. пл. 183 °С.

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 100 см³ помещают 33 г соли АГ, 5 см³ дистиллированной воды и 0,75 г адипиновой кислоты — регулятора длины полимерных цепей. Через раствор в колбе пропускают ток инертного газа и содержимое колбы нагревают на бане со сплавом Вуда до 250—270 °С при непрерывном перемешивании и пропускании газа. Поликонденсацию при этой температуре проводят в течение 4 ч. По окончании поликонденсации расплав полимера выливают в чашку. Полученный полимер анализируют на содержание аминокислотных групп (см. работу 4.5) и определяют его молекулярную массу (см. гл. 11).

Задание. Написать схемы реакции образования полиамида и объяснить ее механизм, оценить состав и молекулярную массу полученного полимера.

Работа 4.5. Получение полигексаметиленадипамаид поликонденсацией дихлорангидрида адипиновой кислоты и гексаметилендиамина на границе раздела фаз (неравновесный процесс)

Цель работы: получить полигексаметиленадипамид и определить его характеристики.

Реактивы: гексаметилендиамин, дихлорангидрид адипиновой кислоты, гидроксид калия, бензол.

Приборы и посуда: стаканы емкостью 100 см³ (2 шт.), стеклянная палочка, шпатель, часовое стекло.

Порядок работы: 1) проведение поликонденсации дихлорангидрида адипиновой кислоты и гексаметилендиамина; 2) определение выхода полимера, его растворимости и состава.

Методика работы. В стакан емкостью 100 см³ помещают 1,16 г гексаметилендиамина и 2,24 г КОН, растворенного в 50 см³ воды. В другой стакан помещают 1,83 г дихлорангидрида адипиновой кислоты, растворенного в 50 см³ бензола. Реакцию проводят при комнатной температуре; продолжительность реакции 15 мин. Осторожно, по стеклянной палочке бензольный раствор дихлорангидрида адипиновой кислоты приливают к водному раствору гексаметилендиамина и КОН. Образующуюся

на границе раздела фаз пленку полигексаметиленадипаида медленно извлекают стеклянной палочкой. Полимер промывают водой до нейтральной реакции на лакмус и сушат в термошкафу при 50—60 °С. Полимер взвешивают на аналитических весах. Выход полимера a (в %) рассчитывают по формуле

$$a = (m_{\text{эксп}}/m_{\text{теор}}) \cdot 100,$$

где $m_{\text{эксп}}$ — масса полимера, определенная опытным путем; $m_{\text{теор}}$ — масса полимера при условии полного превращения.

Далее определяют растворимость полученного полиаида и его аминное число.

Определение аминного числа

Аминное число (А. Ч.) характеризуется числом мг HCl, необходимым для связывания аминогрупп, содержащихся в 1 г полимера. Иногда аминное число выражают числом мг KOH, эквивалентным числу мг HCl. Метод основан на взаимодействии аминогрупп полимера и кислоты



с последующим оттитровыванием избытка кислоты щелочью. В большинстве случаев полиаиды нерастворимы в обычных органических растворителях. Поэтому для количественного протекания реакции анализируемый полимер следует тщательно измельчить в тонкодисперсный порошок, хорошо смачиваемый растворителем. Для этого перед анализом полиаид переосаждают из крезол или фенола.

Ход определения. Полиаид измельчают и растворяют в 4-5-кратном количестве крезол (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, полиаид отфильтровывают на фильтре Шотта, промывают спиртом до полного удаления крезол и сушат в вакуум-шкафу при 30—40 °С. Высушенный продукт растирают в ступке и просеивают через сито. Подготовленный для анализа полиаид хранят в склянке с шлифованной пробкой.

В коническую колбу помещают 0,2—0,5 г полиаида (в зависимости от его молекулярной массы), взвешенного с точностью до 0,0002 г, и 10—20 см³ 0,01 н. раствора щелочи. Через 2 ч осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера и фильтрат собирают в пробирку с отводом. Полиаид промывают на фильтре 4—5 раз небольшими порциями дистиллированной воды. Затем фильтрат и промывные воды количественно переносят в колбу (общий объем жидкости 50—60 см³), добавляют 2 капли метилового оранжевого и титруют 0,01 н. раствором HCl.

Анализируют две навески. Параллельно ставят контрольный опыт. Аминное число полиаида (в мг HCl) рассчитывают по формуле:

$$\text{А. Ч.} = (V_1 - V_2)F \cdot 0,00036 \cdot 1000/g,$$

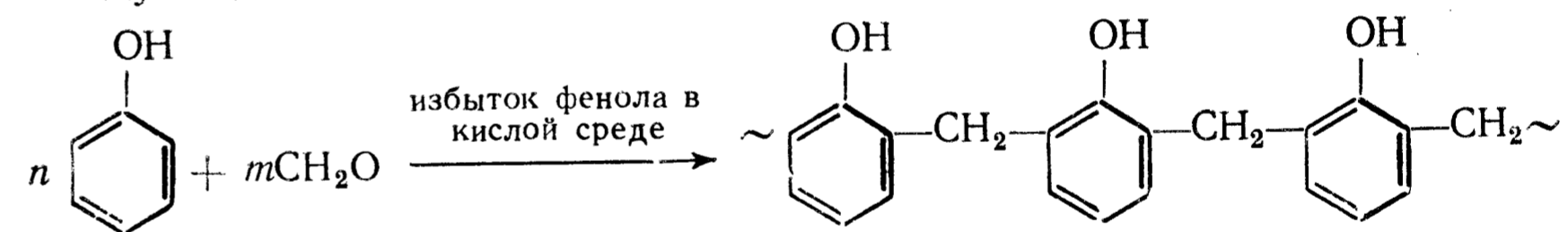
где V_1 — объем 0,01 н. раствора HCl, израсходованного на титрование контрольной пробы, см³; V_2 — объем 0,01 н. раствора HCl, израсходованного на титрование анализируемой пробы, см³; F — поправочный коэффициент 0,01 н. раствора HCl; 0,00036 — титр 0,01 н. раствора HCl, г/см³; g — навеска полиаида, г.

Задание. Написать схему реакции получения полиаида, оценить его выход и растворимость.

ПОЛУЧЕНИЕ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

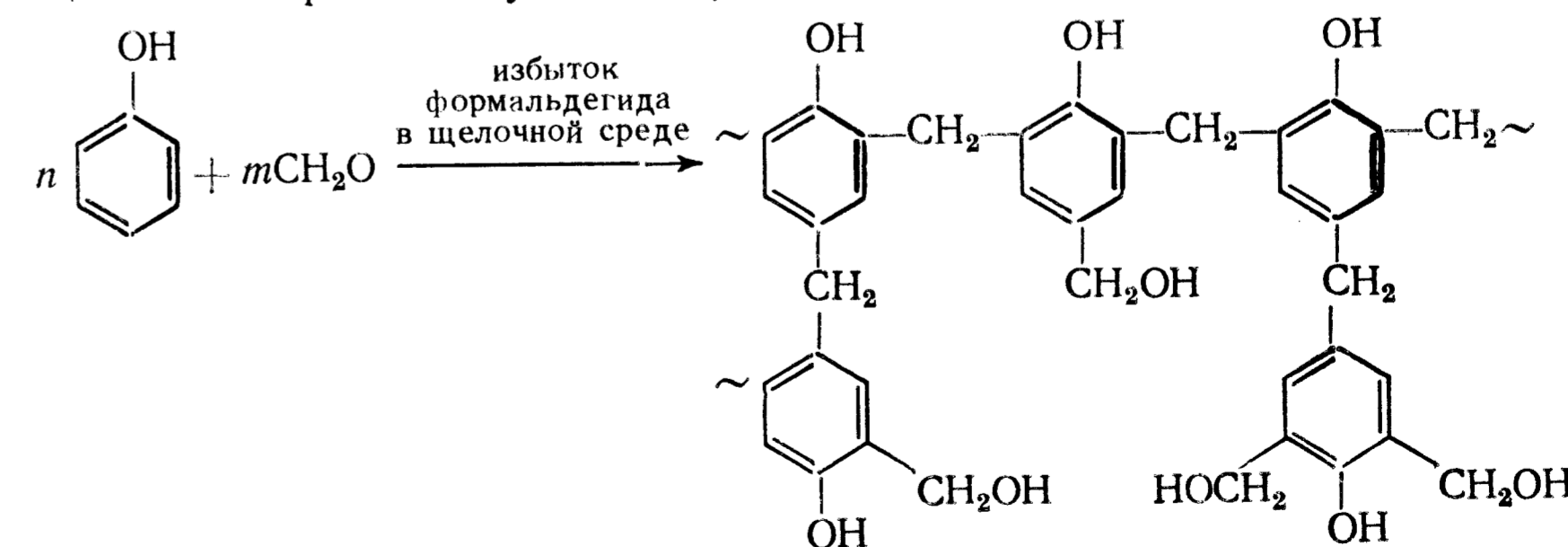
Фенолы реагируют с альдегидами в кислой или щелочной среде с образованием линейных и разветвленных олигомеров, способных к дальнейшему превращению в полимеры пространственного строения. Наиболее изучена реакция фенолов с формальдегидом. В качестве промежуточных продуктов этой реакции образуются *о*- и *п*-гидроксibenзиловые спирты, а также 4,4-, 2,2- и 2,4-дигидроксибензилметаны. Большое влияние на свойства образующихся полимеров оказывает соотношение исходных веществ. Если количество формальдегида не превышает эквивалентного по отношению к фенолу, то образуются линейные олигомеры, называемые *новолаками*. При избытке формальдегида образуются разветвленные продукты поликонденсации, называемые *резолами*. Резолы плавятся и растворяются в органических растворителях, но в отличие от новолаков они способны при нагревании переходить в неплавкое и нерастворимое состояние. Этот переход осуществляется через образование промежуточного продукта, называемого *резитолом*, который неспособен плавиться и растворяться, но может набухать в растворителях и слегка размягчаться при нагревании. На последней стадии отверждения образуется неплавкий, нерастворимый и ненабухающий продукт поликонденсации, называемый *резитом*.

Реакции фенола с формальдегидом могут быть представлены следующими схемами:

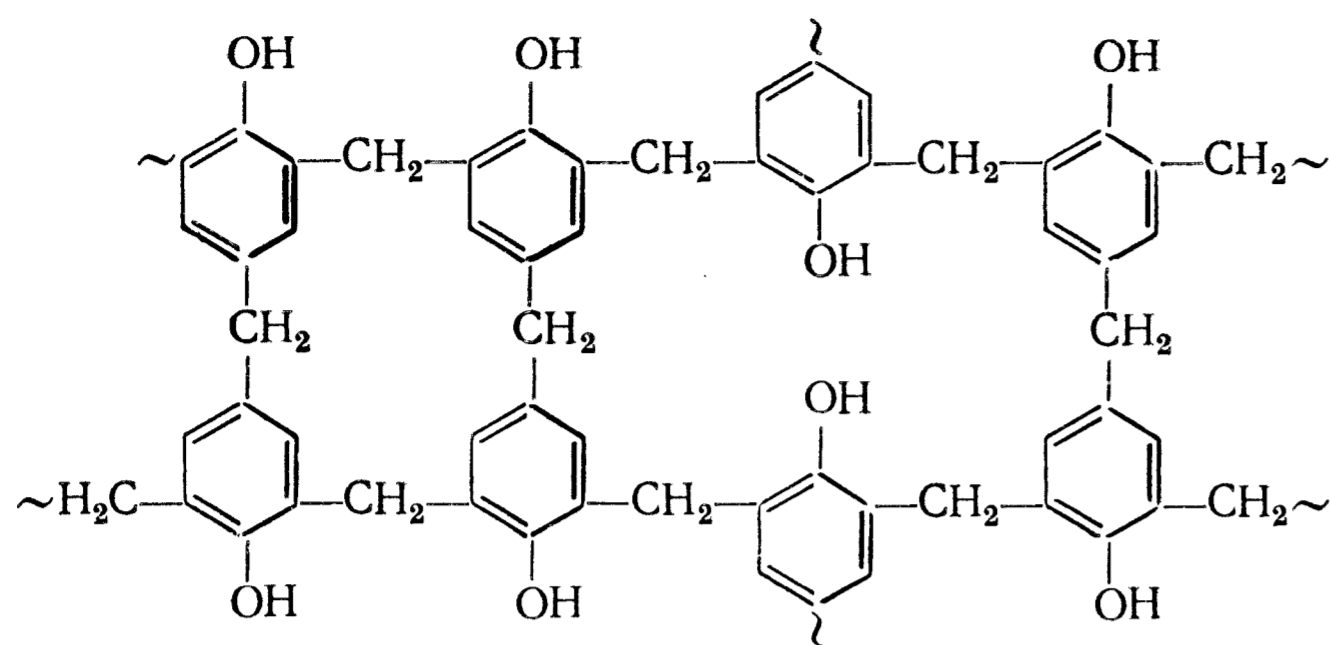


Эта формула весьма условно отражает строение *новолаков*, так как в процессе поликонденсации соединение фенольных ядер может происходить как в *орто*-, так и в *пара*-положениях, образуя сложную смесь разнообразных структур.

При поликонденсации фенола с избытком формальдегида в щелочной среде получают *резолы*:



или *резиты*:



При хранении или при нагревании резолы легко переходят в резиты с соответствующими изменениями свойств полимера.

Работа 4.6. Получение фенолоформальдегидных олигомеров новолачного типа поликонденсацией фенола и формальдегида в кислой среде

Цель работы: получить фенолоформальдегидный олигомер новолачного типа, провести его отверждение и определить растворимость олигомера до и после отверждения.

Реактивы: фенол, формалин (техн.*), 1 н. раствор соляной кислоты, уротропин (отвердитель).

Приборы и посуда: колба круглодонная емкостью 100 см³, холодильник Либиха, термометр на 100 °С, колба Вюрца, фарфоровая чашка, противень, шпатель, часовое стекло.

Порядок работы: 1) получение фенолоформальдегидного олигомера; 2) проведение его отверждения уротропином; 3) определение времени отверждения олигомера; 4) определение растворимости олигомера до и после отверждения.

Методика работы. В круглодонную колбу емкостью 100 см³, снабженную обратным холодильником и термометром, помещают 9,4 г (0,5 моль) фенола, нагревают колбу до 40—50 °С для расплавления фенола и добавляют 8,5 см³ (0,085 моль) 36%-го 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 окон-

* Для направленного процесса поликонденсации необходимо строго соблюдать мольное соотношение фенола и формальдегида, поэтому нужно точно знать содержание формальдегида в формалине.

чании 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, нагретую 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.

Задание. Написать схему реакций получения и отверждения новолачного фенолоформальдегидного олигомера, оценить растворимость олигомера до и после отверждения.

Работа 4.7. Получение фенолоформальдегидных олигомеров резольного типа поликонденсацией фенола и формальдегида в щелочной среде

Цель работы: получить фенолоформальдегидный олигомер резольного типа, определить вязкость, растворимость и время отверждения.

Реактивы: фенол (техн.), формалин (техн.), аммиак (30%-й раствор).

Приборы и посуда: колба круглодонная емкостью 100 см³, холодильник Либиха, пипетка на 1 см³, шпатель, часовое стекло.

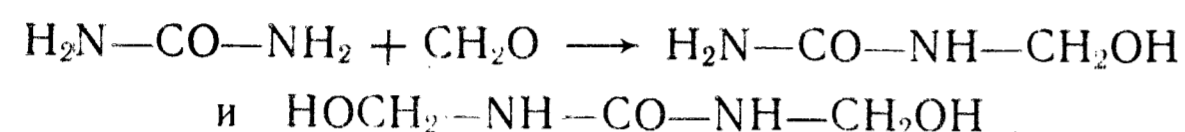
Порядок работы: 1) получение фенолоформальдегидного олигомера; 2) определение вязкости (ГОСТ 10759—64) и растворимости олигомера; 3) определение времени отверждения или желатинизации (ГОСТ 10759—64).

Методика работы. В круглодонную колбу емкостью 100 см³ помещают 9,4 г (0,1 моль) фенола, наливают 9,2 см³ (0,11 моль) 36%-го формалина и после тщательного перемешивания массы добавляют пипеткой 0,8 см³ (0,013 моль) 30%-го раствора аммиака. После этого колбу на асбестовой сетке нагревают горелкой до кипения, которое поддерживают в течение 40 мин, т. е. на протяжении всего времени поликонденсации (за начало конденсации принимают момент начала кипения). В процессе поликонденсации реакционная смесь мутнеет и разделяется на два слоя. Сразу же по окончании конденсации отгоняют воду под вакуумом (остаточное давление 13 кПа) на водяной бане так, чтобы температура не опускалась ниже 50 °С. Отгонку прекращают по достижении температуры 80 °С. Продолжительность отгонки составляет около 45 мин. Затем определяют вязкость смолы, растворимость и время отверждения (желатинизации).

Задание. Написать схему реакций получения и отверждения резольного фенолоформальдегидного олигомера и оценить растворимость олигомера до и после отверждения.

ПОЛУЧЕНИЕ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

В зависимости от условий проведения реакции (рН, температуры, продолжительности реакции, мольного соотношения компонентов) при поликонденсации карбамида с формальдегидом образуются продукты различного строения. В нейтральной или слабощелочной среде (рН=7—8) образуются кристаллические моно- и дигидроксиметилмочевины:



При дальнейшей поликонденсации и при удалении воды они превращаются в легко растворимые высокомолекулярные соединения, которые при сшивании переходят в нерастворимое состояние.

При нагревании карбамида с формальдегидом в нейтральной или слабокислой среде (рН=5—7) образуются смолообразные гидрофильные продукты, которые после удаления воды переходят в нерастворимое и неплавкое состояние. В кислой среде (рН=5—7) карбамид реагирует с формальдегидом с образованием моно- и дигидроксиметилмочевины.

Таким образом, при взаимодействии карбамида с формальдегидом получается смесь продуктов полигидроксиметил- и полиметиленмочевины линейного, циклолинейного и пространственного строения. В зависимости от условий реакции преобладает тот или другой тип соединений.

Работа 4.8. Получение карбаминоформальдегидных олигомеров поликонденсацией карбамида и формальдегида

Цель работы: получить карбаминоформальдегидный олигомер и определить его «жизнеспособность» и время отверждения.

Реактивы: карбамид, формалин, 2 н. раствор гидроксида натрия, 3%-й раствор пероксида водорода, универсальный индикатор, 20%-й раствор хлорида аммония.

Приборы и посуда: трехгорлая колба емкостью 100 см³, холодильник Либиха, термометр на 100 °С, рН-метр ЛПУ-01, секундомер, водяная баня, шпатель, часовое стекло.

Порядок работы: 1) проведение конденсации карбамида с формальдегидом; 2) определение «жизнеспособности» олигомера; 3) определение времени отверждения олигомера.

Методика работы. В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 100 см³, снабженную холодильником и термометром, нали-

вают 16,6 см³ 36%-го формалина, который нейтрализуют 2 н. раствором гидроксида натрия до рН=7,0, и добавляют 6,0 г карбамида. После полного растворения карбамида проверяют рН раствора и содержимое колбы нагревают на асбестовой сетке так, чтобы довести его до кипения в течение 10—15 мин. Момент достижения 70 °С принимают за начало первой стадии конденсации, которая при спокойном кипении раствора продолжается 30 мин. Перед окончанием этой стадии проверяют рН раствора, который должен равняться 6,2—6,4.

Полученный олигомер представляет собой 36%-й водный раствор, который концентрируют под вакуумом [для получения 40%-го раствора (клея) отгоняют 20 г воды, 60%-го — 85 г]. Отгонку следует проводить при температуре не выше 60 °С.

Затем определяют «жизнеспособность» олигомера.

Для этого в фарфоровый стакан или чашку помещают 5,0 г олигомера, добавляют 0,05 г (1%) тонкоизмельченного хлорида аммония и тщательно перемешивают. Полученный раствор выдерживают при периодическом перемешивании и температуре 20±1 °С до начала желатинизации раствора, определяют его жизнеспособность (ГОСТ 14231—69).

Далее определяют время отверждения олигомера. Для этого в стакан помещают 5,0 г олигомера при 20±1 °С, добавляют 0,05 г (1%) тонкоизмельченного хлорида аммония и тщательно перемешивают стеклянной палочкой в течение 5 мин. В пробирку диаметром 16 мм переносят 2 г раствора и опускают ее в кипящую водяную баню так, чтобы уровень раствора в пробирке был на 10—20 мм ниже уровня воды в водяной бане, и включают секундомер. Раствор непрерывно перемешивают стеклянной палочкой до начала его желатинизации. Время от момента погружения пробирки в кипящую воду до момента желатинизации раствора принимают за время отверждения олигомера (ГОСТ 14231—69).

Задание. Написать схему реакций получения и отверждения олигомера и оценить его растворимость до и после отверждения.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Чем отличается реакция поликонденсации от реакции полимеризации?
2. Как зависит структура образующихся продуктов от природы исходных мономеров?
3. Охарактеризуйте равновесную и неравновесную поликонденсацию.
4. Как влияют концентрация мономера и температура на процесс поликонденсации?
5. Какие факторы влияют на молекулярную массу поликонденсационных полимеров?

6. Почему молекулярная масса поликонденсационных полимеров значительно меньше, чем полимеризационных?
7. Какие побочные реакции протекают в процессе поликонденсации?
8. Охарактеризуйте основные способы проведения поликонденсации.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Шур А. М. Высокомолекулярные соединения. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1981. С. 43—81.
 Оудиан Дж. Основы химии полимеров: Пер. с англ./Под ред. В. В. Коршака. М.: Мир, 1974. С. 45—150.
 Кулезнев В. Н., Шершнев В. А. Химия и физика полимеров. М.: Высшая школа, 1988. С. 67—80.
 Морган П. У. Поликонденсационные процессы синтеза полимеров: Пер. с англ. Л.: Химия, 1970. 448 с.

ГЛАВА 5

ПОЛИПРИСОЕДИНЕНИЕ

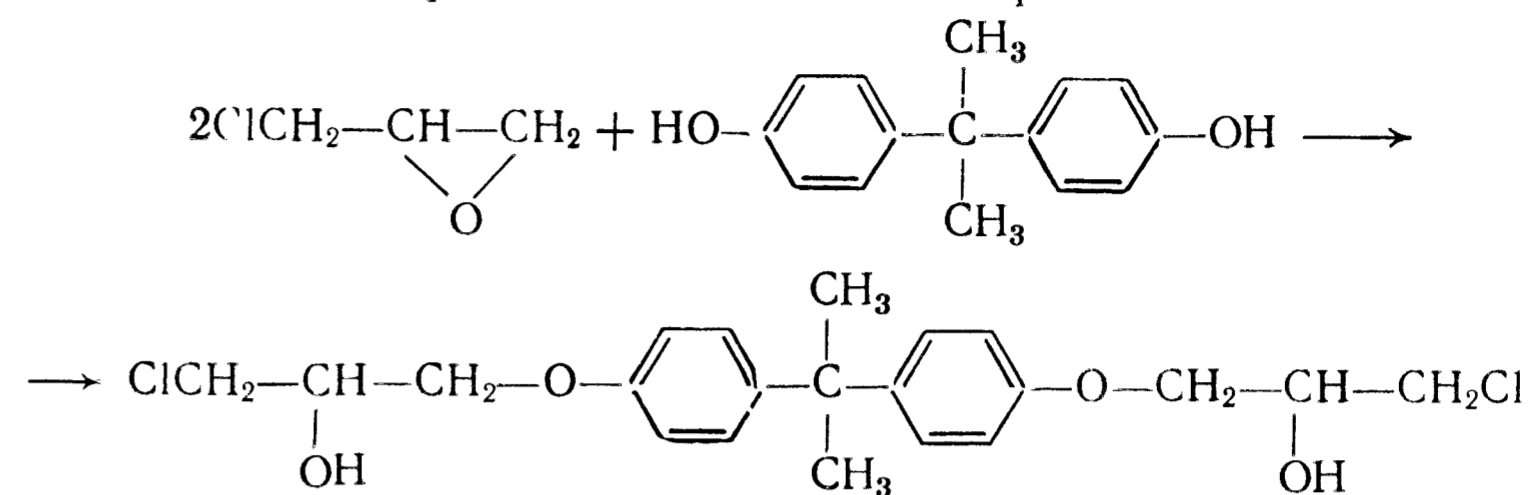
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Полиприсоединение (*ступенчатая, или миграционная, полимеризация*) представляет собой процесс образования макромолекул в результате взаимодействия би- или полифункциональных соединений, протекающий без выделения низкомолекулярных побочных веществ. Элементарные звенья макромолекул, образующихся при полиприсоединении, соответствуют составу исходных мономеров, и поэтому полиприсоединение аналогично полимеризации. В то же время полиприсоединение, подобно поликонденсации, является ступенчатым процессом, состоящим из отдельных независимых стадий, и подчиняется основным закономерностям процесса равновесной поликонденсации. Связывание мономерных звеньев при полиприсоединении происходит за счет передачи атома водорода на каждой стадии реакции. Обычно в реакции участвуют два би- или полифункциональных мономера, один из которых содержит подвижный атом водорода, а второй — группы, способные присоединять его. При необходимости процесс полиприсоединения можно катализировать основаниями.

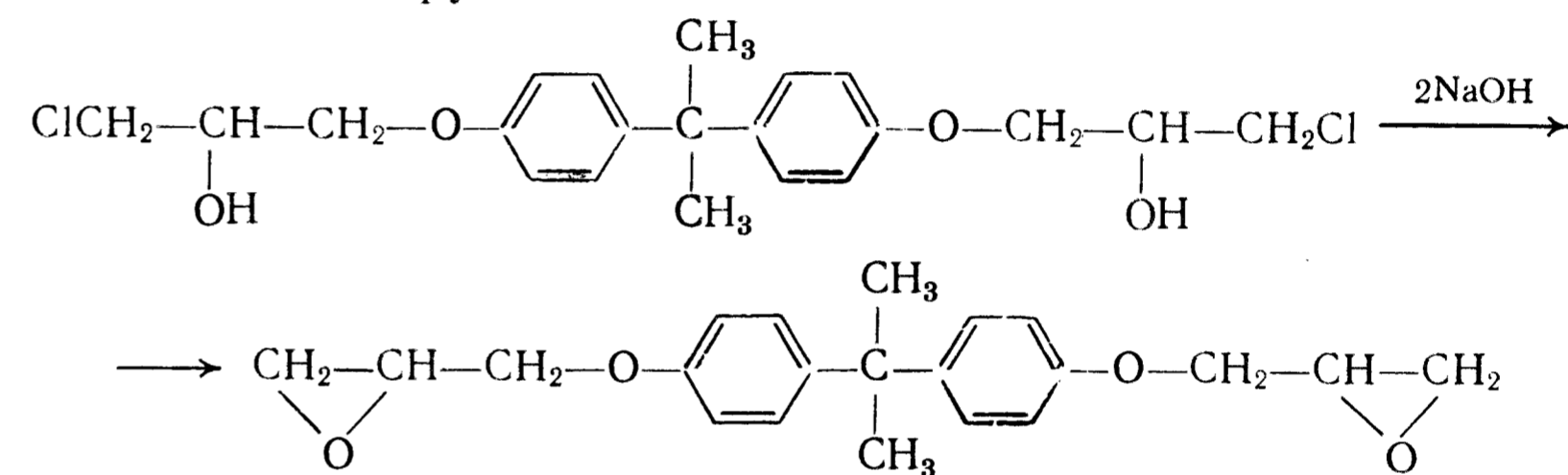
Примерами реакции полиприсоединения являются реакции диэпоксидов с дикарбоновыми кислотами, полиаминами, бифенолами, полиспиртами, а также реакции диизоцианатов с диолами.

При взаимодействии этих соединений в зависимости от соотношения исходных компонентов получают полимеры раз-

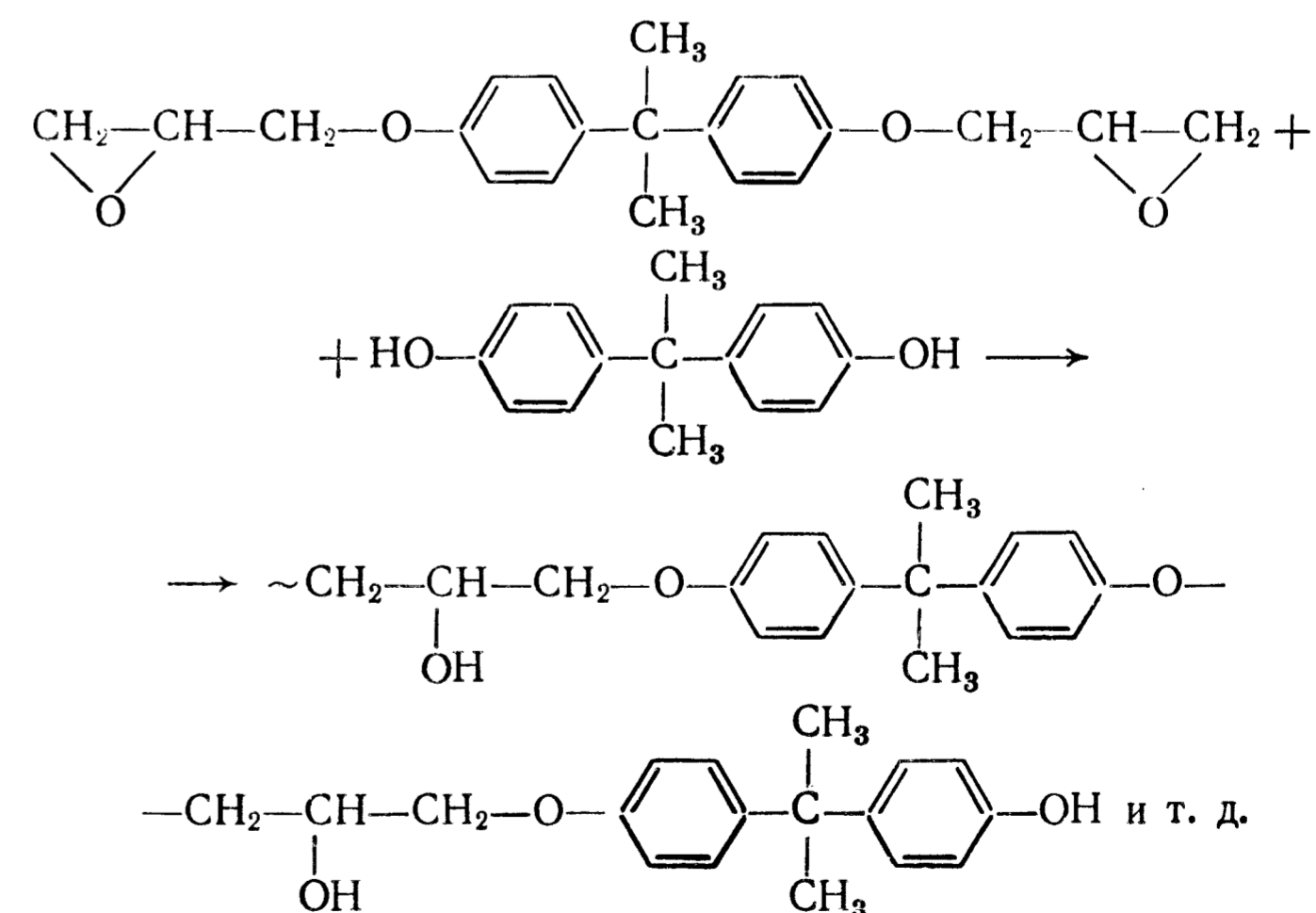
личной молекулярной массы. Так, при взаимодействии эпихлоргидрина и дигидроксибензилпропана могут образовываться весьма разнообразные продукты — от вязко-жидких до твердых. Реакция обычно протекает в щелочной среде по схеме



Так как атом хлора находится в α -положении к эпоксидной группе, то в щелочной среде отщепляется HCl и образуется новая эпоксидная группа:



В дальнейшем первичные продукты конденсации реагируют с дигидроксибензилпропаном без выделения побочных продуктов:

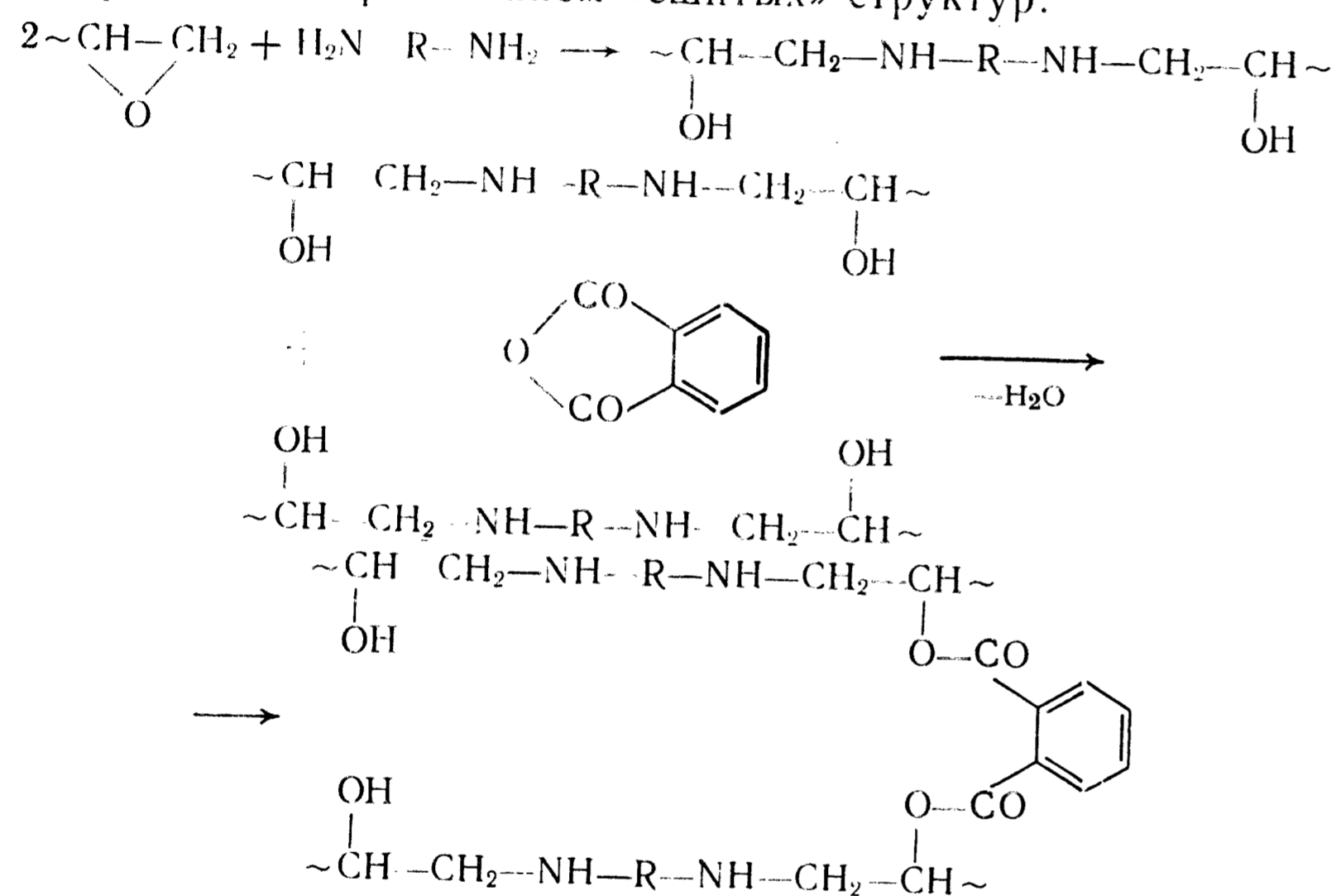


Наряду с концевыми эпоксидными группами в макромолекуле имеются вторичные гидроксильные группы, также способные

вступать в дальнейшие реакции с бифункциональными соединениями с образованием трехмерных полимеров.

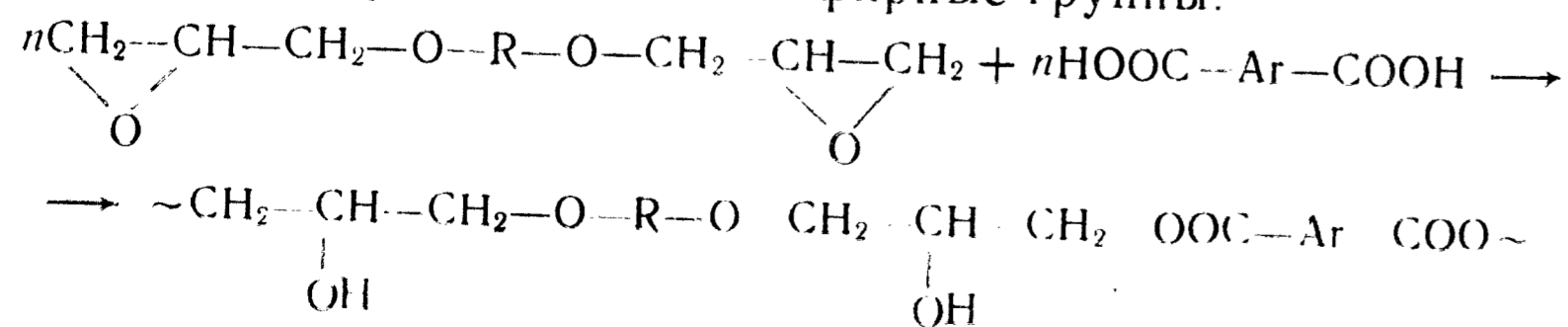
Для отверждения эпоксиолигомеров используют полиспирты, полиамины, ангидриды дикарбоновых кислот, дикарбоновые кислоты, диизоцианаты, бифенолы и различные олигомеры, содержащие функциональные группы (полиамиды, полисульфиды), способные взаимодействовать с вторичными гидроксильными группами. Почти все эти вещества способны реагировать и по эпоксидным концевым группам, что приводит к увеличению длины цепи, повышению прочности и эластичности полимеров.

При взаимодействии диаминов с концевыми эпоксидными группами цепь удлиняется, и возникают вторичные гидроксильные группы, способные реагировать с диизоцианатами или диангидридами с образованием «сшитых» структур:



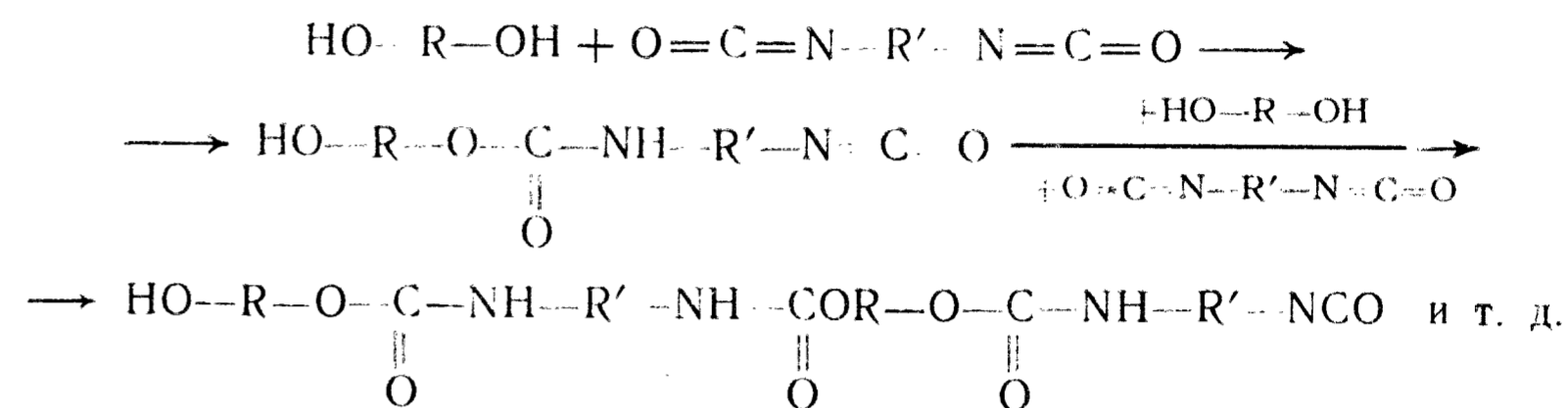
Первую реакцию можно катализировать третичными аминами, гидроксидом калия или четвертичными аммониевыми основаниями. Образовавшиеся вторичные аминогруппы в таких молекулах могут реагировать также с концевыми эпоксидными группами с образованием структурированных полимеров.

При взаимодействии диэпоксидов с дикарбоновыми кислотами получают олигомеры, содержащие в основной цепи наряду с простыми эфирными и сложноэфирными группами:

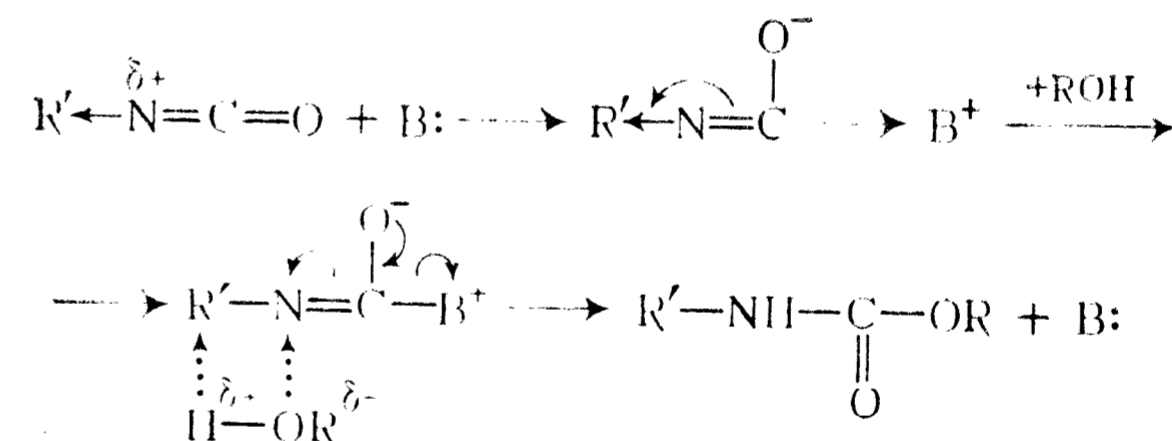


Катализаторами реакции служат щелочи и амины. Вместо полифункциональных кислот можно использовать их ангидриды. При этом несколько замедляется взаимодействие с эпоксидными группами, которому предшествует гидролиз части ангидридных групп, но ускоряется реакция с вторичными гидроксильными группами.

Взаимодействие диизоцианатов с диолами приводит к образованию полиуретанов:



Наличие электроакцепторных заместителей в группе R' и каталитическое действие добавок третичных аминов (B:), усиливающих электрофильность углерода в группе NCO и облегчающих нуклеофильную атаку молекулой спирта, ускоряют его присоединение:



Для получения полимера необходимо, чтобы исходные мономеры содержали не менее двух функциональных групп. При замене гликолей многоатомными спиртами (глицерин, пентаэритрит и др.) или диизоцианата триизоцианатами вместо линейной макромолекулы образуется разветвленная или трехмерная, аналогично тому, как это происходит при синтезе поликонденсационных полимеров. Ароматические изоцианаты и спирты жирного ряда проявляют большую реакционную способность, чем алифатические изоцианаты и фенолы.

Молекулярная масса полиуретанов возрастает с увеличением продолжительности реакции полиприсоединения. Существенное влияние на молекулярную массу оказывают соотношение диизоцианата и гликоля и температура. При наличии избытка одного из мономеров рост цепи прекращается после того, как полностью израсходован второй мономер, что приводит к снижению молекулярной массы полимера.

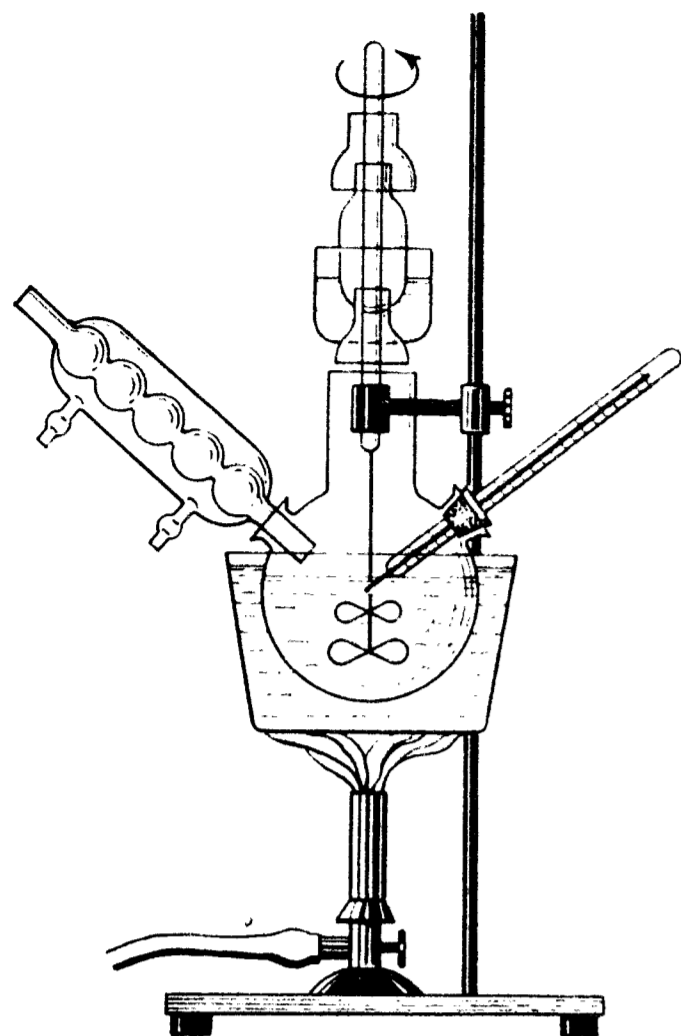
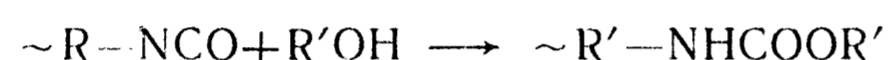


Рис. 5.1. Прибор для получения полиуретанов и эпоксидных смол

Добавляя определенные количества одноатомных спиртов или моноаминов (кроме третичных), можно прерывать рост цепи и тем самым регулировать молекулярную массу полимера. Эти соединения, по-видимому, взаимодействуют с концевыми группами растущей цепи, образуя продукты, не способные реагировать ни с диизоцианатами, ни с гликолем:



Ввиду большой экзотермичности реакции синтез полиуретанов целесообразно проводить в растворе инертных растворителей, таких, как толуол или хлорбензол (растворитель должен быть абсолютно сухим, так как вода разлагает изоцианаты). Хотя природа растворителя не играет существенной роли, концентрация исходных веществ в растворе довольно сильно влияет на молекулярную массу полиуретанов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа 5.1. Получение линейного полиуретана из 2,4-толуилендиизоцианата и триэтиленгликоля

Цель работы: получить линейный полиуретан из 2,4-толуилендиизоцианата и триэтиленгликоля.

Реактивы: свежеперегнанный 2,4-толуилендиизоцианат, триэтиленгликоль, хлорбензол.

Приборы и посуда: круглодонная трехгорлая колба емкостью 500 см³, фарфоровая чашка, обратный холодильник, электромеханическая мешалка, термометр, установка для перегонки с водяным паром, колбонагреватель, вакуум-сушильный шкаф.

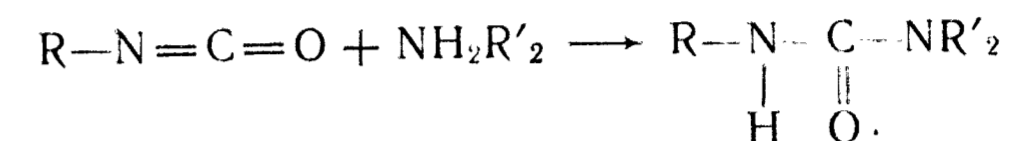
Порядок работы: 1) синтез полиуретана из 2,4-толуилендиизоцианата и триэтиленгликоля; 2) определение содержания в полиуретане изоцианатных групп.

Методика работы. В трехгорлую круглодонную колбу (рис. 5.1) помещают последовательно 240 г хлорбензола, 15 г 2,4-толуилендиизоцианата 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. Далее определяют остаточное содержание в полиуретане изоцианатных групп.

Определение изоцианатных групп

Метод основан на взаимодействии изоцианатных и аминогрупп с образованием карбамида:



В две колбы емкостью 100 см³ помещают по 0,3—0,4 г анализируемого полимера, взвешенного с точностью до 0,0002 г, добавляют пипеткой по 10 см³ ацетонового раствора диэтиламина и плотно закрывают пробками. Смесь выдерживают 1 ч в термошкафу при 40 °С, после чего оттитровывают 0,5 н. раствором HCl в присутствии индикатора бромфенолового синего до перехода окраски в соломенно-желтый цвет. Параллельно проводят контрольный опыт. Содержание изоцианатных групп x (в %) рассчитывают по формуле

$$x = (V_1 - V_2)K \cdot 0,021 \cdot 100/g,$$

где V_1 — объем 0,5 н. раствора HCl, израсходованного на титрование контрольной пробы, см³; V_2 — объем 0,5 н. раствора HCl, израсходованного на титрование навески полимера, см³; 0,021 — масса изоцианатных групп, соответствующая 1 см³ точно 0,5 н. раствора HCl, г; g — навеска, г; K — поправочный коэффициент 0,1 н. раствора HCl.

Задание. Написать схему реакции образования линейного полиуретана и объяснить, почему в заданных условиях получается только линейный полиуретан; оценить растворимость полиуретана при комнатной температуре.

Работа 5.2. Получение эпоксидного олигомера из дигидроксибензилпропана и эпихлоргидрина

Цель работы: получить эпоксидный олигомер и отвердить его фталевым ангидридом.

Реактивы: эпихлоргидрин (ЭПГ), дигидроксибензилпропан (ДФП), 30%-й водный раствор гидроксида натрия, 0,1 н. водный раствор гидроксида натрия, толуол, ацетон, 20%-й водный раствор уксусной кислоты, 0,2 н. раствор HCl в ацетоне, спиртовой раствор фенолфталеина, фталевый ангидрид.

Приборы и посуда: трехгорлая колба емкостью 100 см³, конические колбы емкостью 250 см³, термометр на 150 °С, холодильник Либиха, делительная воронка, химический стакан емкостью 100 см³, пипетка на 50 см³, стеклянная палочка, металлическая форма, водяная баня, масляная баня, вакуум-сушильный шкаф.

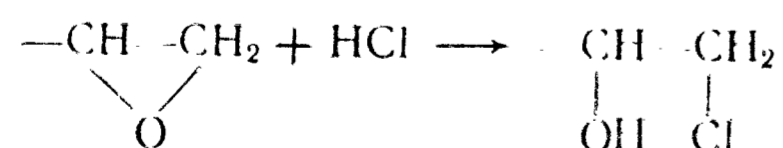
Порядок работы: 1) синтез эпоксидного олигомера, промывка его водой и отгонка азеотропа; 2) определение содержания

в олигомере эпоксидных групп; 3) отверждение эпоксидного олигомера фталевым ангидридом.

Методика работы. В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 100 см³, снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 11,4 г (0,05 моль)ДФП и 12,0 г (0,13 моль)ЭХГ. Колбу нагревают на водяной бане при перемешивании до 70 °С. После растворения ДФП по каплям добавляют 30%-й раствор гидроксида натрия. Реакция экзотермична, поэтому для поддержания температуры конденсации (75±2 °С) содержимое колбы охлаждают, добавляя в баню холодную воду. При 75 °С перемешивание продолжают в течение 2—3 ч. Полученную смесь нейтрализуют 20%-м раствором уксусной кислоты до рН=6—7 (по индикаторной бумаге), после чего, не прерывая перемешивания, через обратный холодильник приливают 30,0 г толуола. Содержимое колбы перемешивают в течение 20 мин при 60—70 °С и затем выдерживают при этой же температуре до расслаивания. После расслаивания реакционную смесь переносят в делительную воронку и отделяют раствор смолы в толуоле от нижнего щелочного слоя. Раствор смолы в воронке очищают от солей многократной промывкой горячей водой, нагретой до 70 °С (количество каждой порции воды 20—30 см³). После интенсивного встряхивания смесь оставляют на 15—30 мин при 60—70 °С для расслаивания и сливают нижний слой. Операцию промывки повторяют до нейтральной реакции (по индикаторной бумаге) в промывных водах. После промывки раствор олигомера помещают в колбу и отгоняют азеотропную смесь при атмосферном давлении и температуре 100 °С, постепенно повышая температуру до 120 °С. Остатки толуола и воды удаляют из олигомера под вакуумом (остаточное давление около 4 кПа при 135 °С). Олигомер представляет собой очень вязкую жидкость от желтого до темно-коричневого цвета. Затем определяют выход олигомера и содержание в нем эпоксидных групп.

Определение эпоксидных групп

Метод определения эпоксидных групп основан на способности эпоксидной группы полимера присоединять хлорид водорода с образованием хлоргидрина:



По разности между количеством введенной и непрореагировавшей кислоты, определяемой титрованием щелочью, рассчитывают содержание эпоксидных групп. Для проведения реакции гидрохлорирования используют различные растворители: ацетон, пиридин, смесь хлороформа с пиридином, диоксан, сложные эфиры. Растворители тщательно высушивают, так как в присутствии воды могут протекать нежелательные побочные реакции.

Очень часто определяют не процентное содержание эпоксидных групп, а «эпоксидный эквивалент» или «эпоксидное число».

Эпоксидный эквивалент — это масса одного грамм-эквивалента, выраженная в граммах. Если предположить, что полимер имеет линейное строение и на каждом конце цепи содержится по одной эпоксидной группе, тогда эпоксидный эквивалент будет равен 1/2 средней молекулярной массы диэпоксидного олигомера, 1/3 средней молекулярной массы триэпоксидного олигомера и т. д.

Эпоксидное число — это число эпоксидных групп, содержащихся в 100 г олигомера. Делением эпоксидного числа на 100 получают значение эпоксидного эквивалента.

Ход определения. Навеску испытуемого олигомера (0,2—0,6 г), взвешенную с точностью 0,0002 г, помещают в коническую колбу и добавляют пипеткой 30 см³ 0,2 н. раствора НСl в ацетоне. Колбу закрывают пробкой, выдерживают 2,5 ч и вносят 10 см³ ацетона (для предотвращения помутнения раствора при титровании). После перемешивания избыток НСl оттитровывают 0,1 н. раствором NaOH в присутствии фенолфталеина. Анализируют две пробы. Из полученных результатов принимают среднее значение. Параллельно ставят контрольный опыт.

Содержание эпоксидных групп x (в %) рассчитывают по формуле

$$x = (V_1 - V_2)F \cdot 0,0043 \cdot 100/g,$$

где V_1 — объем 0,1 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование контрольной пробы, см³; V_2 — объем 0,1 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование анализируемой пробы, см³; F — поправочный коэффициент 0,1 н. раствора NaOH; 0,0043 — количество эпоксидных групп, соответствующее 1 см³ точно 0,1 н. раствора NaOH, г; g — навеска, г.

Примечание: 1. Для приготовления 0,2 н. раствора НСl в ацетоне к 1000 см³ сухого перегнанного ацетона добавляют 17 см³ концентрированной НСl ($d = 1,18—1,9$ г/см³).

2. Перед анализом следует определить кислотность или основность анализируемого продукта (титрованием 0,1 н. раствором щелочи или кислоты) и внести при расчете соответствующую поправку.

Затем проводят отверждение эпоксидного олигомера фталевым ангидридом. Для этого в химическом стакане нагревают 10 г олигомера на масляной бане до 120 °С. В нагретый олигомер насыпают 5 г тонко измельченного отвердителя — фталевого ангидрида. Содержимое стакана перемешивают стеклянной палочкой до полного растворения отвердителя. Полученную прозрачную подвижную массу выдерживают на бане в течение 5—10 мин для освобождения от воздушных включений и выливают в металлическую формочку, которую помещают в вакуум-сушильный шкаф. Олигомер отверждают в течение 24 ч при 120 °С.

Задание. Написать поэтапную схему получения эпоксидного олигомера и объяснить, почему необходимо отогнать азеотроп из раствора олигомера; определить «время жизни» эпоксидного олигомера (время от начала отверждения до начала желатинизации).

Работа 5.3. Получение эпоксидного олигомера из метилтетрагидрофталевого ангидрида и эпихлоргидрина

Цель работы: получить эпоксидный олигомер из метилтетрагидрофталевого ангидрида и эпихлоргидрина и определить его выход.

Реактивы: метилтетрагидрофталевый ангидрид, гидроксид калия, этиловый спирт, эпихлоргидрин, тетраэтиламмониййодид, бензол.

Приборы и посуда: трехгорлая колба емкостью 250 см³, электромеханическая мешалка, термометр, склянка Бунзена, воронка Бюхнера, фарфоровая чашка.

Порядок работы: 1) получение олигомера; 2) определение содержания в олигомере эпоксидных групп; 3) определение молекулярной массы олигомера.

Методика работы. В трехгорлую колбу емкостью 250 см³, снабженную мешалкой и термометром, помещают 65 см³ этилового спирта и при перемешивании вводят 18 г (0,32 г/моль) гидроксида калия. При этом температура реакционной смеси не должна превышать 60 °С. Затем в колбу загружают 20 г (0,12 г/моль) метилтетрагидрофталевого ангидрида. Реакцию проводят при температуре 50—60 °С в течение 1 ч. Реакционную смесь охлаждают до 20 °С и фильтруют на воронке Бюхнера. Осадок на фильтре трижды промывают этиловым спиртом. Полученную дикалиевую соль метилтетрагидрофталевой кислоты высушивают в фарфоровой чашке на песчаной бане (в *вытяжном шкафу!*).

В чисто вымытую и высушенную трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и термометром, помещают 26,2 г (0,1 г/моль) полученной соли и 110 см³ (1,42 г/моль) эпихлоргидрина. При перемешивании загружают 0,26 г катализатора — тетраэтиламмониййодида (1% от загруженной соли). Реакцию проводят при 35—40 °С в течение 3,5 ч. Реакционную смесь фильтруют на воронке Бюхнера. Осадок на фильтре — хлорид калия заливают эпихлоргидрином так, чтобы жидкость покрыла всю поверхность соли. Вакуум при этом должен быть отключен. После фильтрации осадок с фильтра выбрасывают, а фильтрат снова помещают в трехгорлую колбу и при остаточном давлении 86,3 кПа отгоняют эпихлоргидрин до тех пор, пока температура в колбе не повысится до 110 °С. Остаток в колбе промывают при перемешивании бензолом и водой. Сначала наливают 390 см³ бензола, перемешивают 15 мин, затем наливают 130 см³ воды и снова перемешивают 10 мин. После отстаивания в течение 30 мин образуются два слоя. Нижний, водный, слой сливается, верхний, органический, слой вакуумируют при 85 кПа до повышения температуры в колбе до 110 °С, затем остаточное давление увеличивают до 97,3 кПа, повышают температуру до

125 °С и выдерживают при работающей мешалке в течение 30 мин. Вакуум сбрасывают, олигомер охлаждают.

Далее определяют содержание эпоксидных групп в олигомере (см. работу 5.2) и молекулярную массу олигомера (см. гл. 11).

Задание. Написать схему получения эпоксидной смолы из метилтетрагидрофталевого ангидрида и эпихлоргидрина и объяснить, почему необходимо получать дикалиевую соль метилтетрагидрофталевой кислоты; определить выход смолы и объяснить, почему он значительно ниже 100%.

Работа 5.4. Получение эпоксидного олигомера из дикарбоновых кислот и диглицидилового эфира

Цель работы: получить эпоксидный олигомер из адипиновой или себаценовой кислоты и диглицидилового эфира и определить степень завершенности процесса в зависимости от продолжительности реакции.

Реактивы: адипиновая кислота, себаценовая кислота, диглицидиловый эфир, диоксан, хлорид железа, 0,05 н. раствор в спирте гидроксида калия, ацетон, гептан, фенолфталеин, спиртовой раствор.

Приборы и посуда: трехгорлая колба емкостью 100 см³, электромеханическая мешалка, термометр, колба Эрленмейера, бюретка для титрования на 50 см³, пипетка мерная на 1 см³.

Порядок работы: 1) синтез эпоксидного олигомера; 2) определение и расчет степени завершенности реакции (постадийно); 3) определение содержания эпоксидных групп, молекулярной массы и растворимости олигомера.

Методика работы. **Вариант 1.** В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и термометром, помещают 2 г (0,013 моль) адипиновой кислоты, 3,6 г (0,027 моль) диглицидилового эфира и 17 см³ диоксана. Содержимое перемешивают в течение 10 мин, после чего добавляют катализатор 0,02 г хлорида железа (1% от массы кислоты). Реакцию проводят при 90 °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 пробу отбирают сразу же после добавления катализатора, следующие — через каждый час. Взятые пробы растворяют в ацетоне (проверив предварительно его нейтральность) и титруют 0,05 н. раствором гидроксида калия.

Полученный после окончания реакции олигомер высаждают 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 себаценовой кислотой.

Таблица 5.1. Форма записи результатов

Время отбора проб, ч	Количество 0,05 н. раствора КОН, см ³	Степень завершенности реакции, %

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

Обработка результатов. Степень завершенности реакции (в %) определяют по формуле

$$p = \frac{V_0 - V}{V_0} \cdot 100,$$

где V_0 — 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 τ , см³.

Затем построить кривую зависимости степени завершенности реакции от продолжительности реакции. Полученные результаты внести в табл. 5.1.

Далее определяют растворимость олигомера при комнатной температуре, содержание эпоксидных групп (см. работу 5.2) и молекулярную массу олигомера (см. гл. 11).

Задание. Написать схему получения эпоксидного олигомера, оценить степень завершенности реакции на каждой стадии процесса и объяснить, почему реакция не проходит до 100%-го завершения.

Работа 5.5. Получение олигоэпоксиуретанов из простых полиэфиров и толуилендиизоцианата

Цель работы: получить олигоэпоксиуретан из полифурита и толуилендиизоцианата.

Реактивы: полифурит, толуилендиизоцианат (ТДИ), глицидол.

Приборы и посуда: трехгорлая колба, электромеханическая мешалка, термометр, бюретка для титрования на 50 см³, колбы Эрленмейера (3 шт.), пипетка мерная на 1 см³.

Порядок работы: 1) проведение первой стадии синтеза — получение преполимера и определение содержания изоцианатных групп в пробах реакционной смеси; 2) проведение второй стадии синтеза — получение олигоэпоксиуретана и определение содержания изоцианатных групп в пробах реакционной смеси; 3) определение содержания эпоксидных групп и молекулярной массы олигоэпоксиуретана; 3) определение эпоксидных групп в олигоэпоксиуретане и молекулярной массы его.

Методика работы. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и термометром, помещают 10,4 г (0,01 моль) полифурита и 3,48 г (0,02 моль) ТДИ. Реакцию проводят при 100 °С в течение 4 ч. Контроль осуществляют по содержанию изоцианатных групп (см. работу 5.1). Первую пробу отбирают сразу же после смешения исходных компонентов, последующие — через каждый час. Первая стадия процесса считается законченной при достижении содержания изоцианатных групп в реакционной смеси 6,0%. Далее в реакционную смесь добавляют 1,55 г (0,021 моль) глицидола. Вторую стадию процесса также контролируют по содержанию изоцианатных групп. Первую пробу реакционной смеси отбирают сразу после добавления глицидола, последующие — через каждый час. Процесс продолжается в течение 3—4 ч при 100 °С до полного исчезновения изоцианатных групп.

В полученной смоле определяют содержание эпоксидных групп (см. работу 5.2) и молекулярную массу (по концевым группам, см. гл. 11).

Задание. Написать постадийную схему реакции получения олигоэпоксиуретана и объяснить, почему необходимо использовать избыток глицидола; оценить выход олигоэпоксиуретана.

Работа 5.6. Получение олигоэпоксиуретанов из сложных полиэфиров и толуилендиизоцианата

Цель работы: получить олигоэпоксиуретан из толуилендиизоцианата и полиэфира на основе адипиновой кислоты, диэтилглицоля и глицерина.

Реактивы: полиэфир на основе адипиновой кислоты и диэтилглицоля (ТУ 38-103-37-70), толуилендиизоцианат, глицидол.

Приборы и посуда: трехгорлая колба емкостью 100 см³, колбы Эрленмейера (3 шт.), бюретка для титрования на 50 см³, пипетка мерная на 1 см³.

Порядок работы: 1) подготовка полиэфира (сушка в вакууме); 2) проведение первой стадии синтеза — получение преполимера; 3) проведение второй стадии синтеза — получение олигоэпоксиуретана; 4) определение содержания эпоксидных групп и молекулярной массы олигоэпоксиуретана.

Методика работы. Полиэфир для синтеза олигоэпоксиуретана предварительно высушивают в течение 2 ч под вакуумом при остаточном давлении 1,33 кПа. В трехгорлую колбу емкостью 100 см³, снабженную мешалкой и термометром, помещают 50 г (0,025 моль) предварительно высушенного полиэфира и 7,25 см³ (0,050 моль) ТДИ. Процесс проводят при 70 °С в течение 1 ч. Первая стадия процесса считается законченной (см. работу 5.1) по достижении содержания изоцианатных групп в реакционной смеси 2,4%. На второй стадии процесса в реакционную смесь добавляют 4,1 см³ (0,060 моль) глицидола.

Продолжительность этой стадии 1 ч. Полученный олигоэпоксиретан представляет собой парафиноподобную массу с т. пл. 50 °С.

В полученном олигоэпоксиретане определяют содержание эпоксидных групп (см. работу 5.2) и молекулярную массу (по концевым группам, см. гл. 11).

Задание. Написать постадийную схему реакции полиприсоединения и объяснить, почему необходимо использовать избыток глицидола; оценить выход олигоэпоксиретана.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Каковы характерные особенности реакции полиприсоединения?
2. Приведите примеры реакции полиприсоединения.
3. Охарактеризуйте строение полимеров, получаемых по реакции полиприсоединения.
4. Как меняется структура полимеров, полученных по реакции полиприсоединения, в зависимости от числа функциональных групп?
5. Как влияют различные факторы на молекулярную массу полимеров, полученных по реакции полиприсоединения?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Стрелыхев А. А., Дервицкая В. А. Основы химии высокомолекулярных соединений. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1976. С. 129—161.
- Шур А. М. Высокомолекулярные соединения. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Высшая школа, 1981. С. 43—81.
- Практикум по высокомолекулярным соединениям/Под ред. В. А. Кабанова. М.: Химия, 1985. С. 29—36.

ГЛАВА 6

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Химические превращения полимеров — это реакции, приводящие к изменению состава, строения или степени полимеризации макромолекул. Химические превращения могут осуществляться под влиянием различных химических агентов и физических воздействий, протекать самопроизвольно и направленно с целью улучшения химических и физико-механических свойств полимерных материалов. В зависимости от изменения степени полимеризации различают три основных типа химических превра-

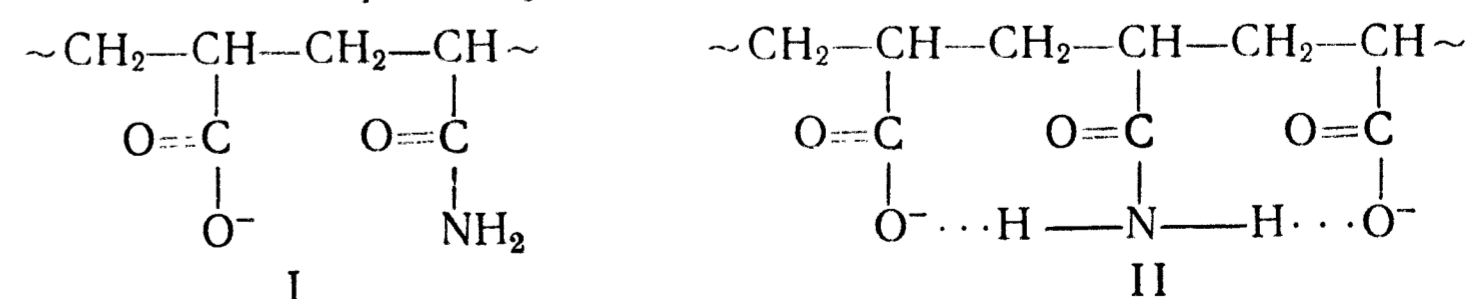
щений полимеров. В реакциях химических превращений первого типа изменения степени полимеризации не происходит. К таким реакциям относятся полимераналогичные превращения и внутримолекулярные реакции полимеров. В реакциях второго типа происходит увеличение степени полимеризации макромолекул, например при сшивании полимеров, а также в случае привитой и блок-сополимеризации. Реакции третьего типа протекают с уменьшением степени полимеризации, например реакции деструкции макромолекул.

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПОЛИМЕРОВ

Химические реакции полимеров характеризуются рядом особенностей, отличающих их от реакций низкомолекулярных веществ. На химические превращения макромолекул и свойства полимеров может влиять природа реагента, эффект соседних звеньев, электростатический, конфигурационный, конформационный и надмолекулярные эффекты, эффект тактичности.

Макромолекулы полимера по химическому поведению отличаются вследствие цепного характера от низкомолекулярных аналогов. Так, в отличие от низкомолекулярных соединений полимеры способны к реакциям деполимеризации (например, полиметилметакрилат и полиметиленоксид) и внутримолекулярной циклизации (например, поливиниловый спирт и полиакрилонитрил).

Эффект соседних звеньев заключается во влиянии прореагировавших функциональных групп в макромолекуле на реакционную способность соседних групп. В результате реакционная способность функциональных групп может изменяться с изменением степени конверсии. Примером такой реакции может служить щелочной гидролиз полиакриламида. Скорость гидролиза полиакриламида выше, чем акриламида, что объясняется содействием гидролизу амидных групп ближайших ионизированных карбоксильных групп (I). Однако при глубоких конверсиях может происходить блокирование амидных групп двумя ионизированными карбоксильными группами (II), что приводит к неполноте щелочного гидролиза полиакриламида (в обычных условиях степень превращения не превышает 70%) и замедлению скорости реакции:



Электростатические эффекты проявляются при взаимодействии полииона с заряженными и незаряженными низкомолеку-

лярными реагентами. Например, скорость щелочного гидролиза полиакриламида уменьшается с увеличением степени конверсии вследствие усиления электростатического отталкивания между катализирующими гидролиз ионами OH^- и накапливающимися в ходе гидролиза ионами COO^- в макромолекуле.

Изменение конфигурации и конформации макромолекул способно влиять на доступность функциональных групп полимера для низкомолекулярных реагентов, а также изменять локальную концентрацию низкомолекулярного реагента вблизи функциональных групп макромолекулы. Отмеченные эффекты могут как ускорять, так и замедлять реакцию полимера с низкомолекулярными реагентами.

Надмолекулярные эффекты влияют на химические превращения макромолекул в твердой фазе и в растворах. Надмолекулярные образования могут уменьшать доступность и скорость диффузии внешнего реагента к функциональным группам полимера. Например, с увеличением упорядоченности надмолекулярных структур при ориентации полиэтилена уменьшается скорость окисления полимера.

Изменения в стереорегулярности (эффект тактичности), приводящие к взаимному сближению или удалению функциональных групп, также оказывают сильное влияние на реакционную способность, например, атактический и синдиотактический полиметилметакрилаты гидролизуются значительно медленнее, чем изотактический.

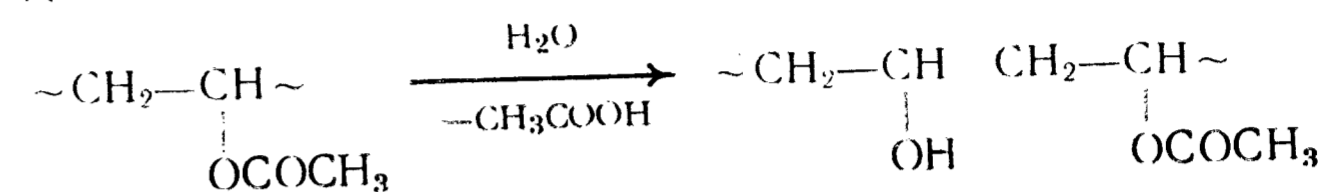
Отмеченные особенности химических реакций полимеров в чистом виде редко проявляются, так как в реальных системах они осуществляются одновременно и осложняются различными побочными реакциями.

ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ

Полимераналогичные превращения — это химические реакции, в результате которых в полимере под действием низкомолекулярных реагентов замещаются функциональные группы или атомы при неизменной степени полимеризации и строении основной цепи. Они используются для химической модификации природных и синтетических полимеров, получения полимеров, которые невозможно синтезировать из мономеров ввиду их отсутствия (например, поливиниловый спирт, поливиниламин) или малой реакционной способности при полимеризации (например, винилгидрохинон), а также для изучения строения, стабилизации полимеров под влиянием различных химических реагентов. Полимераналогичные превращения часто сопровождаются различными побочными реакциями, редко протекают до высоких конверсий и вследствие статистического характера

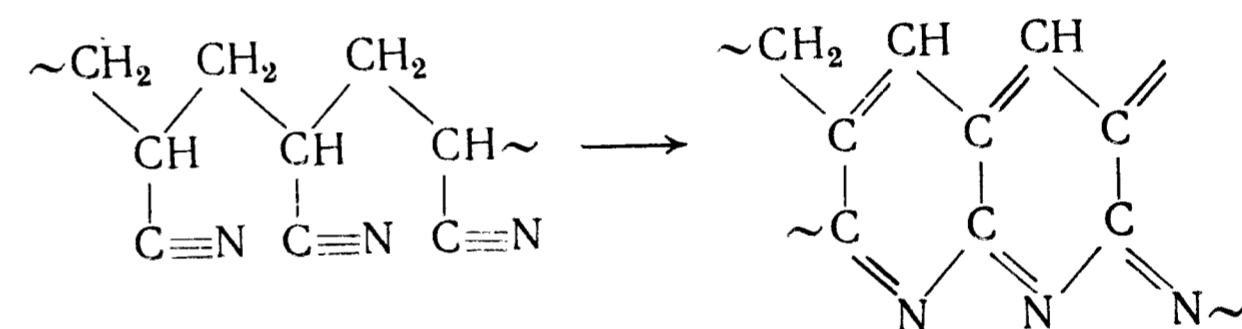
приводят к получению неоднородных по составу полимерных продуктов.

При полимераналогичных превращениях образуются разноразличные полимеры, состоящие из звеньев, образовавшихся в результате основной и побочной реакций и звеньев исходного полимера. Например, при гидролизе поливинилацетата может происходить частичное превращение функциональных групп:

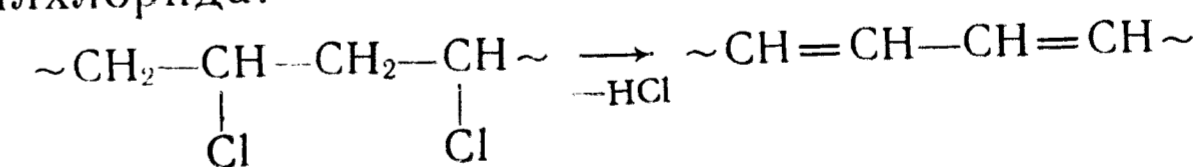


Внутримолекулярные превращения — это химические реакции функциональных групп или атомов, протекающие внутри одной макромолекулы и приводящие к изменению строения основной цепи. Внутримолекулярные реакции могут сопровождаться образованием циклов или приводить к получению полимеров с системой ненасыщенных связей.

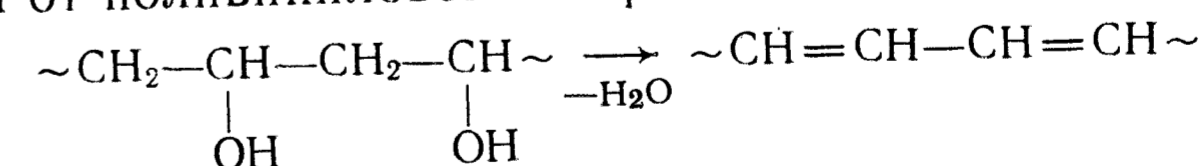
Примером реакций первого типа может служить внутримолекулярная циклизация полиакрилонитрила при 200°C с образованием термостойкого полимера с сопряженными связями, так называемого «черного орлона»:



К реакциям второго типа можно отнести получение поливиниленов — полимеров с системой сопряженных связей, обладающих полупроводниковыми и магнитными свойствами. Эти полимеры получают, например, при отрыве галогенводорода от поливинилхлорида:



или воды от поливинилового спирта:



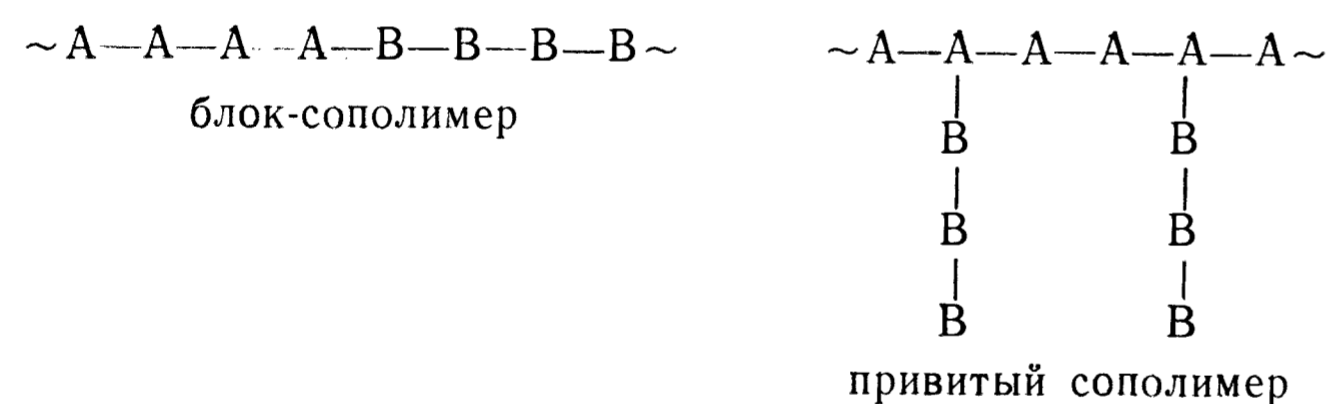
РЕАКЦИИ СШИВАНИЯ И РАЗВЕТВЛЕНИЯ

Реакции сшивания и разветвления протекают при взаимодействии нескольких макромолекул друг с другом и приводят к образованию разветвленных и сетчатых полимеров.

Межмолекулярные химические связи образуются либо непосредственно между макромолекулами при химическом взаимодействии функциональных групп, либо при участии низкомолекулярного реагента. В отличие от полимераналогичных превращений в данном случае макромолекула реагирует как единое целое; достаточно возникновения хотя бы одной связи между линейными макромолекулами, чтобы они утратили кинетическую самостоятельность. Поскольку молекулярная масса сшивающего агента в сотни и тысячи раз меньше, чем полимера, для образования сетчатой структуры требуется ничтожно малое количество такого реагента. При этом свойства полимера в результате сшивания макромолекул принципиально изменяются: происходит потеря им растворимости и плавкости, увеличиваются твердость и прочность полимера.

Примером межмолекулярных реакций является вулканизация каучуков, в результате которой образуются сшитые макромолекулы. Другим примером образования сшитых полимеров является отверждение реакционноспособных олигомеров.

Реакции сшивания и разветвления (прививки) полимеров используются для получения *блок-* и *привитых сополимеров*. В отличие от статистических сополимеров блок- и привитые сополимеры содержат длинные последовательности звеньев одного типа:

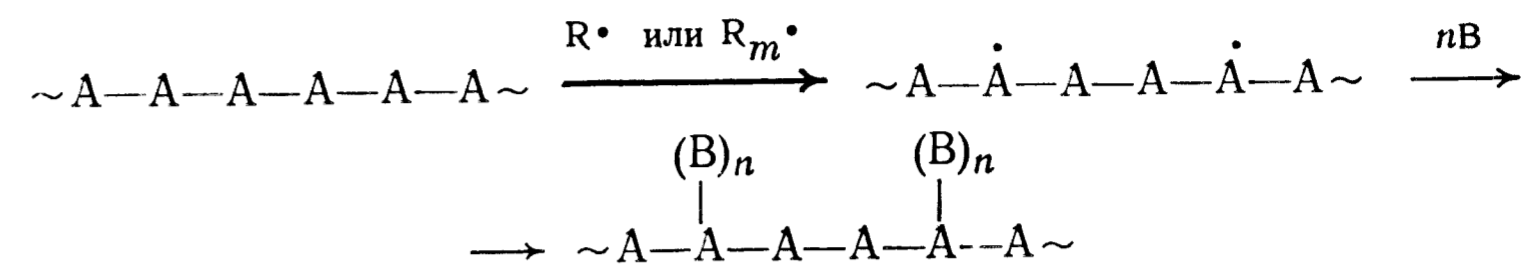


Вследствие различного характера распределения повторяющихся звеньев мономеров в цепи свойства блок- и привитых сополимеров отличаются от свойств обычных сополимеров такого же состава. Подбирая определенные исходные вещества и меняя длину и частоту расположения блоков и боковых ответвлений, можно получать блок- и привитые сополимеры различного строения с широким варьированием свойств.

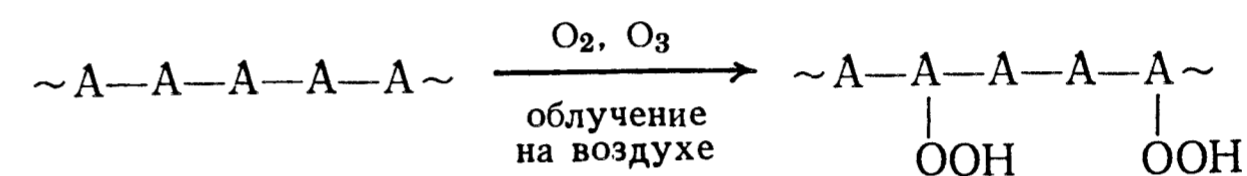
Наиболее распространенными способами получения блок- и привитых сополимеров являются взаимодействие макромолекулярных инициаторов с мономером и взаимодействие макрорадикалов или полимеров друг с другом.

Первый способ основан на применении полимера в качестве макромолекулярного инициатора, содержащего или образующего активные группы на концах или в середине цепи. Образование привитых сополимеров путем радикальной полимеризации

цепи мономера В на активных центрах цепи, возникших при взаимодействии полимера А с радикалом R• или макрорадикалом R_m• протекает следующим образом:



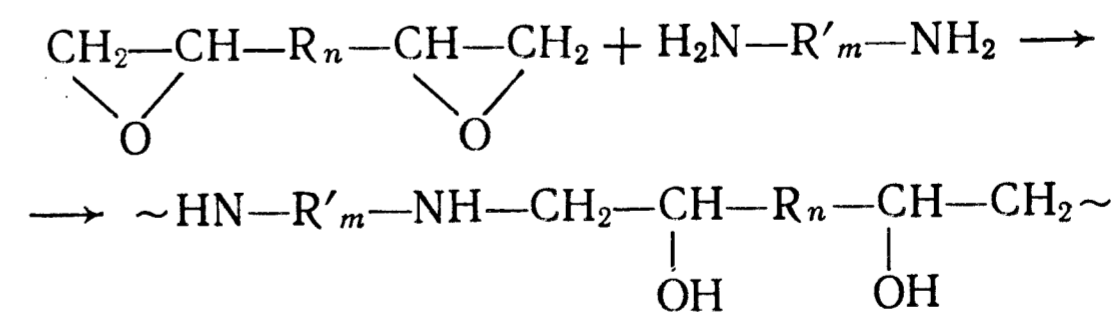
Активными группами могут служить пероксидные и гидропероксидные группы, которые вводятся в макромолекулы окислением полимеров либо путем облучения ионизирующими излучениями (γ-лучи, нейтроны, электроны и др.):



Пероксидные группы при нагревании распадаются с образованием макрорадикалов, которые осуществляют прививку.

Недостатком этих способов прививки является одновременное образование наряду с привитым сополимером гомополимеров, которые очень трудно разделить. Образование гомополимеров можно исключить, если проводить разложение гидропероксидных групп в присутствии восстановителей. Однако при этом получают водорастворимые полимеры или реакцию следует проводить в эмульсии.

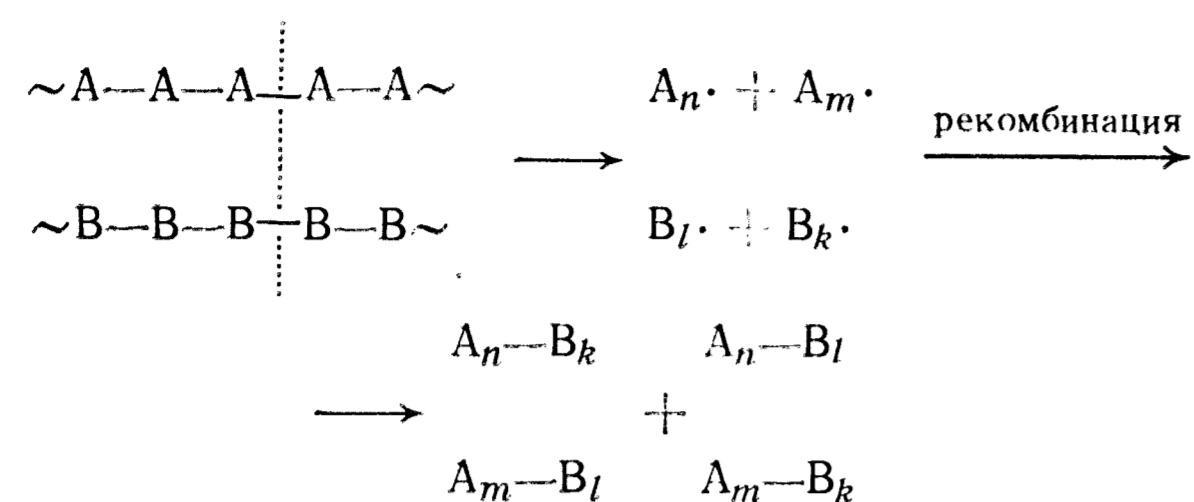
Второй способ получения блок- и привитых сополимеров основан на реакции конденсации различных полимеров или олигомеров, содержащих функциональные группы или комбинации различных по строению макрорадикалов:



Если функциональные группы являются концевыми, то образуются блок-сополимеры, если функциональные группы расположены в середине молекулы, то образуются привитые сополимеры.

При совместной механической переработке (вальцевание, измельчение) двух или большего числа полимеров происходит

разрыв макромолекул с образованием макрорадикалов, которые при рекомбинации образуют блок-сополимеры:



Подбирая соответствующим образом компоненты, можно получить блок- и привитые сополимеры разнообразного строения, свойства которых можно варьировать.

ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

При деструкции происходит разрыв связей в основной цепи макромолекулы, в результате которого уменьшается молекулярная масса полимеров. При этом изменения строения основной цепи не происходит. Деструкция может протекать при получении, хранении, переработке и эксплуатации полимеров под действием различных физических и химических факторов или при одновременном их воздействии. С одной стороны, при деструкции ухудшаются физико-химические и эксплуатационные свойства полимеров, а с другой — могут улучшаться их переработка и облегчаться их применение. Например, известно направленное применение деструкции для частичного снижения молекулярной массы натурального каучука с целью облегчения его переработки и для уменьшения вязкости полимерных эмалей и лаков, с целью упрощения их применения. Глубокая деструкция полимеров используется для получения из природных полимеров ценных низкомолекулярных веществ (например, получение глюкозы при гидролитической деструкции целлюлозы или крахмала), а также является важным методом изучения строения исходных полимеров (например, по продуктам окисления поливинилового спирта судят о количестве в цепи аномальных звеньев, соединенных по типу «голова к голове»).

Кроме того, деструктивные реакции могут использоваться для регулирования молекулярной массы полимеров (например, при деструкции полиакриламида в водных растворах под действием $K_2S_2O_8$ интервал изменения молекулярных масс составляет один-два порядка), для получения информации о молекулярно-массовом распределении исходных полимеров, а также при изучении стабилизации полимеров.

В зависимости от природы деструктирующего агента разли-

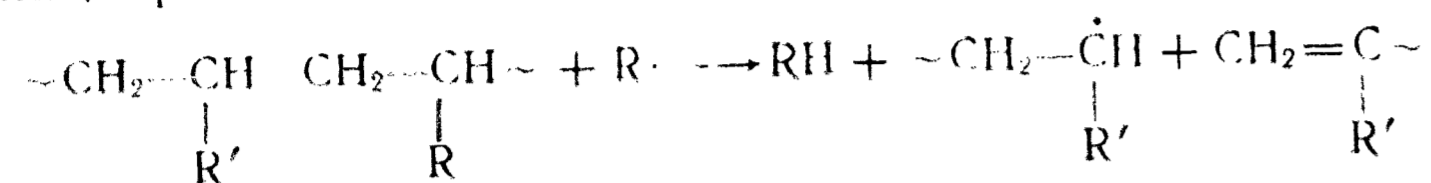
чают физическую и химическую деструкцию. К первой группе относят термическую (под действием тепла), механическую (при механических взаимодействиях), фотохимическую (под действием света) и радиационную деструкцию (под влиянием радиационного излучения). Химическая деструкция вызывается действием различных химических агентов — воды, кислот, спиртов, аминов и др. При одновременном влиянии тепла и окислителей протекает термоокислительная деструкция, а под действием света и химических агентов — фотоокислительная деструкция. Известна также биологическая деструкция, которая вызывается ферментами и микроорганизмами.

В зависимости от характера образующихся продуктов различают деструкцию по закону случая и деполимеризацию. Деструкция по закону случая осуществляется путем случайного разрыва макромолекул с образованием больших осколков. Деполимеризация является реакцией последовательного отрыва мономерных звеньев от конца цепи. По своему механизму — это реакция, обратная реакции роста цепи при полимеризации. К деполимеризации наиболее склонны полимеры с четвертичными углеродными атомами в основной цепи (полиметилметакрилат, поли- α -метилстирол, полиметакрилонитрил, политетрафторэтилен) и небольшим тепловым эффектом полимеризации (менее 60 кДж/моль).

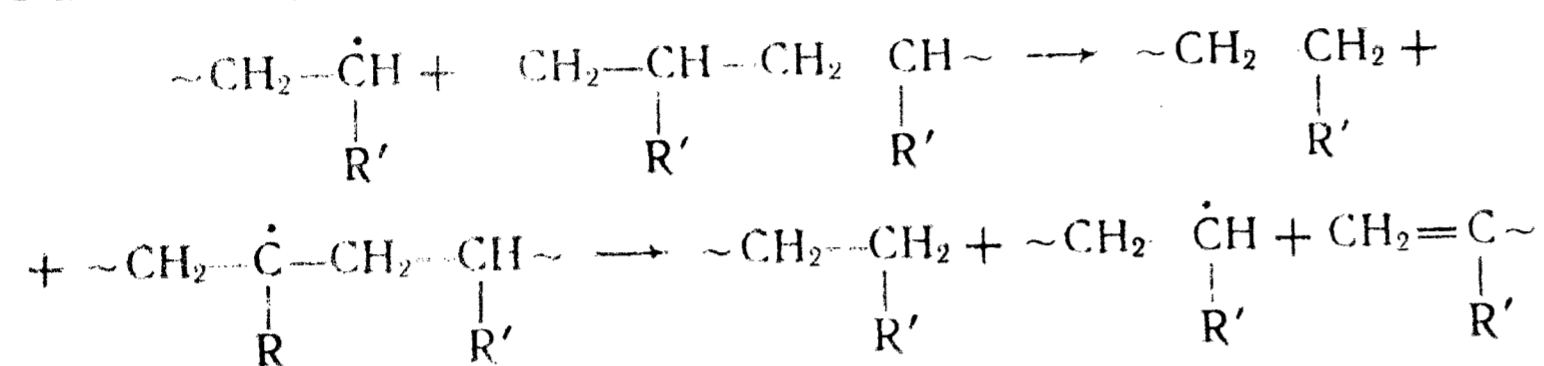
Возможность протекания процессов деструкции зависит от их строения, природы деструктирующего агента и условий его действия. Карбоцепные полимеры, цепи которых построены из атомов углерода и не имеют кратных связей (например, полистирол, поливинилхлорид), не проявляют способности к химической деструкции. Гетероцепные полимеры, цепи которых построены из гетероатомов (углерод, кислород, сера, азот и др.), проявляют большую склонность к химической деструкции (например, полиамиды, полиэферы, целлюлоза). Карбоцепные полимеры, содержащие в основной цепи кратные связи, способны к термоокислительной деструкции. Деструкция является цепным процессом. В зависимости от природы активного центра она происходит по радикальному или ионному механизму. Как и всякий цепной процесс она состоит из стадий инициирования, развития, передачи и обрыва цепи. Инициирование цепной деструкции может происходить под влиянием тепловой энергии, света, ионизирующего излучения (α -, β - и γ -лучи) и при введении в систему свободных радикалов (ионов) или веществ, легко распадающихся на свободные радикалы (ионы). Термическая деструкция полимеров протекает по свободнорадикальному механизму. В этом случае расщепление макромолекулы может происходить по закону случая, при разрыве цепи по слабым местам (например, рядом с дефектами структуры или разветвлениями) или на концах цепи.

Упрощенно схему деструкции полнакриламида в водных растворах в присутствии радикалов $R\cdot$, образовавшихся при темическом распаде инициатора, можно представить следующим образом.

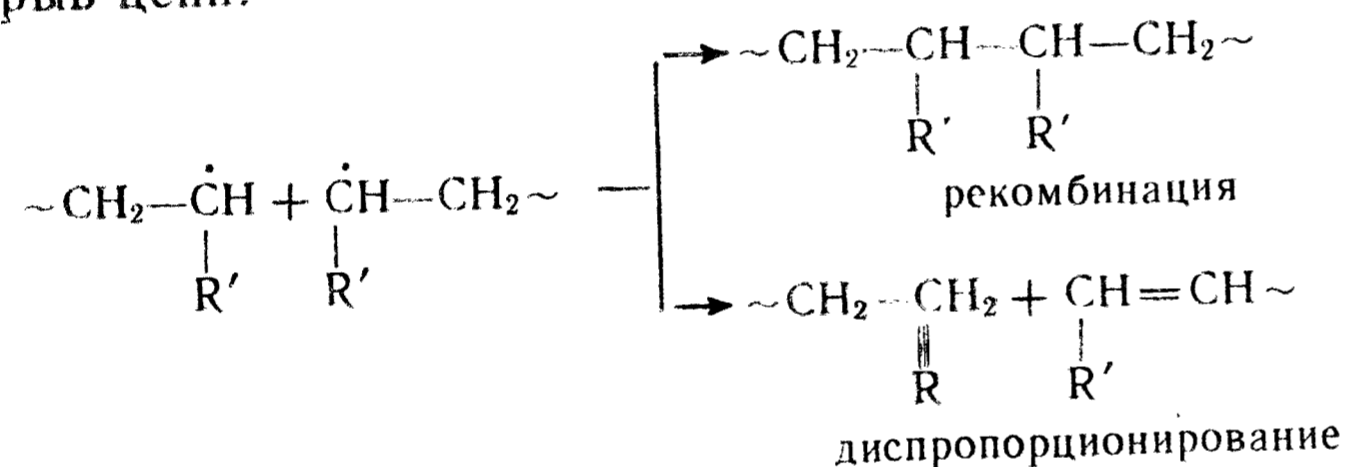
Иницирование:



Развитие цепи:



Обрыв цепи:



где $R' = \text{CONH}_2$.

Для предотвращения нежелательных процессов деструкции в полимеры при их получении и переработке вводят стабилизаторы, которые реагируют с макрорадикалами и сводят к минимуму или полностью ингибируют деструктивные процессы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа 6.1. Алкоголиз поливинилацетата

Цель работы: получить поливиниловый спирт щелочным (или кислотным) алкоголизом поливинилацетата.

Реактивы: поливинилацетат, этиловый спирт, 20%-й спиртовой раствор гидроксида натрия (щелочной метод) или серная кислота с $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ (кислотный метод), ацетон, тетрахлорид углерода.

Приборы и посуда: трехгорлая колба емкостью 250 см³, обратный холодильник, капельная воронка, термометр на 100 °С, водяная баня, воронка Бюхнера, склянка Бунзена, стаканы емкостью 500 см³ (2 шт.), колба коническая емкостью 250 см³, шпатель, часовое стекло, пробирки (6 шт.).

Порядок работы: 1) проведение щелочного (или кислотного) алкоголиза поливинилацетата; 2) определение состава получен-

ного сополимера по содержанию гидроксильных групп; 3) определение растворимости исходного полимера и полученного сополимера.

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—70 °С. Полученный раствор охлаждают до 30—35 °С 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 разрушают интенсивным перемешиванием и добавлением 30 см³ холодного этилового спирта, в результате чего образуется порошкообразный продукт. После этого смесь нагревают до кипения и реакцию омыления продолжают при кипении в течение 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—60 °С. Для более тщательной очистки отфильтрованный полимер растворяют в горячей дистиллированной воде (60—70 °С) и осаждают при перемешивании в 5—7-кратный (по объему) избыток ацетона или этилового спирта. Высаженный 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—70 °С. После полного растворения полимера раствор охлаждают до 30 °С 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, описанной 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 пробирки и добавляют в каждую пробирку соответ-

Таблица 6.1. Форма записи результатов

Н — нерастворим, М — малорастворим, набухает, Р — растворим

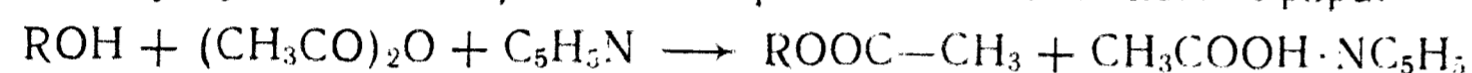
Полимер	Вода	Ацетон	Тетрахлорид углерода

вующий растворитель (по 3—5 см³). Затем в течение 0,5—1 ч наблюдают за изменениями, происходящими с полимерами. Результаты сводят в табл. 6.1.

На основании анализа содержания гидроксильных групп в полученном полимере рассчитывают состав сополимера.

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 ацетилирующей 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

$$X = (V_1 - V_2)F \cdot 0,0085 \cdot 100/g,$$

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 °С в течение 2 ч.

Гидроксильное число (Г. Ч., мг KOH/г) рассчитывают по формуле

$$\text{Г. Ч.} = (V_1 - V_2)F \cdot 0,028 \cdot 100/g,$$

где V_1 и V_2 — объем 0,5 н. раствора KOH, израсходованного на титрование контрольной пробы и анализируемой пробы соответственно, см³; F — попра-

вочный коэффициент 0,5 н. раствора KOH; 0,028 — титр 0,5 н. раствора KOH, г/см³; g — навеска.

Задание. Написать схему реакции образования поливинилового спирта, охарактеризовать состав образующегося сополимера, сравнить растворимость исходного и полученного полимера.

Работа 6.2. Этерификация поливинилового спирта уксусным ангидридом

Цель работы: получить поливинилацетат этерификацией поливинилового спирта уксусным ангидридом.

Реактивы: поливиниловый спирт, уксусный ангидрид, ацетат натрия (безводный), 0,5 н. раствор гидроксида натрия, фенолфталеин, 0,5 н. раствор соляной кислоты.

Приборы и посуда: круглодонная колба емкостью 100 см³, обратный холодильник, стакан емкостью 2000 см³, стеклянная палочка, колба Бунзена, воронка Бюхнера, чашка Петри, стаканы емкостью 100 см³, водяная баня, шпатель, часовое стекло, электроплитка.

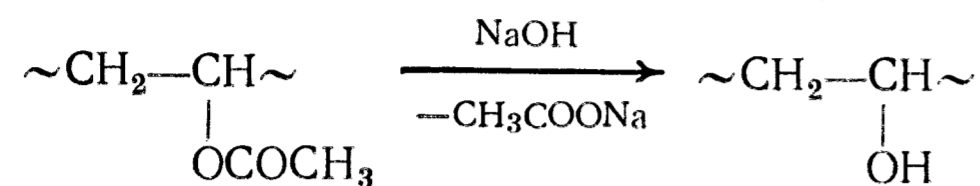
Порядок работы: 1) проведение реакции этерификации поливинилового спирта уксусным ангидридом; 2) определение состава полученного сополимера по содержанию ацетатных групп; 3) определение растворимости поливинилового спирта и полученного сополимера.

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 струйкой при непрерывном перемешивании вливают в большой стакан (объемом 2000 см³), наполненный на ³/₄ горячей водой. Раствор приливают порциями по 5—10 см³. Высаженный 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 вышесказанным способом. Полученный полимер размельчают и сушат в сушильном шкафу при 50—60 °С.

Далее определяют растворимость исходного поливинилового спирта и полученного сополимера (см. работу 6.1) и содержание ацетатных групп в сополимере.

Определение содержания ацетатных групп

Метод основан на щелочном омылении ацетатных групп в полимере



с последующим титрованием избытка щелочи соляной кислотой.

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 0,5 н. раствора гидроксида натрия. 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.

Обработка результатов. Содержание ацетатных групп X (в %) находят по формуле

$$X = (V_1 - V_2) \cdot f \cdot 0,0295 \cdot 100/g,$$

где V_1 и V_2 — объем 0,5 н. раствора соляной кислоты, израсходованного на титрование соответственно 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

$$X_1 = (V_1 - V_2) \cdot f \cdot 0,043 \cdot 100/g,$$

где 0,043 — количество винилацетата, соответствующее 1 см³ точно 0,5 н. раствора соляной кислоты, г.

Состав сополимера определяют по методике, приведенной в работе 3.1. 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.

Задание. Написать схему реакции этерификации поливинилового спирта уксусным ангидридом, сравнить растворимость исходного поливинилового спирта и полученного сополимера.

Работа 6.3. Ацеталирование поливинилового спирта формальдегидом

Цель работы: получить поливинилформаль ацеталированием поливинилового спирта формальдегидом в спиртовом растворе.

Реактивы: поливинилового спирта, этиловый спирт, серная кислота ($\rho = 1,84$ г/см³), 37%-й раствор формалина, 10%-й раствор хлорида бария, 1 н. раствор солянокислого гидроксиламина, 0,5 н. раствор гидроксида натрия, бромфеноловый синий.

Приборы и посуда: трехгорлая колба емкостью 250 см³, обратный холодильник, термометр на 100 °С, воронка Бюхнера, колба Бунзена, чашка Петри, стакан емкостью 50 см³, водяная баня, шпатель, часовое стекло, круглодонная колба емкостью 500 см³, пробирки (8 шт.)

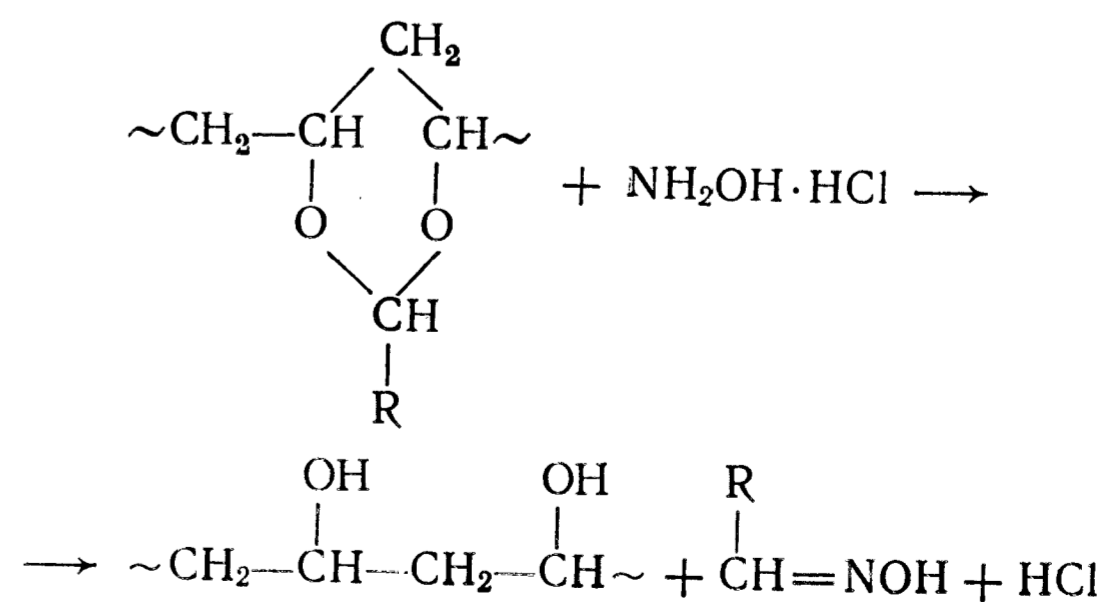
Порядок работы: 1) проведение реакции ацеталирования поливинилового спирта формальдегидом; 2) определение содержания ацетальных и гидроксильных групп в сополимере; 3) определение растворимости поливинилового спирта и поливинилформалина.

Методика работы. В реакционную колбу помещают 45 г этилового спирта, 37%-й раствор формалина (его количество должно соответствовать содержанию 4,1 г формальдегида), катализатор — 0,15 г серной кислоты и при перемешивании добавляют 10 г поливинилового спирта. Суспензию перемешивают в течение нескольких минут, после чего постепенно нагревают на водяной бане до 70—75 °С и при этой температуре проводят ацеталирование до образования прозрачного раствора. После охлаждения полученный поливинилформаль осаждают при перемешивании в воду и тщательно промывают до отсутствия ионов SO_4^{2-} (проба с BaCl_2). Соплимер сушат при 40—50 °С в вакуум-сушильном шкафу и определяют его массу. Затем определяют растворимость исходного поливинилового спирта и полученного сополимера в воде, ацетоне, этиловом спирте и тетрагидрофуране. Полученные данные вносят в таблицу. Форма записи результатов приведена в табл. 6.1.

Далее определяют содержание в сополимере гидроксильных групп (см. работу 6.1) и ацетальных групп.

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:



Ход определения. Навеску (1,5—2,0 г) измельченного и высушенного поливинилацетата, взвешенного с точностью до 0,0002 г, помещают в круглодонную колбу, приливают 50 см³ этилового спирта и нагревают на водяной бане с обратным холодильником до растворения или сильного набухания полимера. Если анализируемый полимер не растворяется в спирте, то в качестве растворителя применяют водно-спиртовую смесь. Оптимальное соотношение спирта и воды подбирают опытным путем. Затем добавляют 25 см³ 1 н. раствора (спиртового или водного) солянокислого гидроксиламина и смесь нагревают с обратным холодильником при легком кипении 1—1,5 ч. Для растворения осадка поливинилового спирта в колбу через верх холодильника наливают около 100 см³ воды. Содержимое колбы перемешивают и снова нагревают до растворения поливинилового спирта (10—15 мин). Раствор охлаждают и титруют 0,5 н. 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 полученных результатов принимают среднее значение. Предварительно определяют кислотное число (см. работу 3.1) поливинилацетата и вносят соответствующую поправку (V_3).

Обработка результатов. По результатам анализа рассчитывают содержание ацетальных групп $[-O-CHR-O-]$ X (в %) по формуле

$$X = (V_2 - V_1 - V_3) f K \cdot 100/g,$$

где V_1 и V_2 — объем 0,5 н. раствора гидроксида натрия, израсходованного на титрование контрольной и анализируемой проб соответственно, см³; V_3 — поправка на кислотность ацетата, см³; f — поправочный коэффициент 0,5 н. раствора гидроксида натрия; K — количество ацетальных групп, соответствующее 1 см³ точно 0,5 н. раствора гидроксида натрия, г; $K = 0,5 M/1000$, здесь M — молекулярная масса ацетальной группы $(-O-CHR-O-)$; g — навеска ацетата, г.

Содержание винилацетальных звеньев в сополимере $[-CH_2-CH-CH_2-CH-]$ X' (в %) находят по формуле



$$X' = (V_2 - V_1 - V_3) f K' \cdot 100,$$

где K' — количество винилацетальных групп, соответствующее 1 см³ точно 0,5 н. раствора гидроксида натрия, г; $K' = 0,5 M'/1000$, здесь M' — молекулярная масса винилацетальной группы.

Расчет состава поливинилацетатей. В макромолекулах поливинилацетатей кроме винилацетальных звеньев содержатся звенья винилового спирта и небольшое количество винилацетатных звеньев. Для расчета состава поливинилацетатей 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 ацетата, входящих на одно элементарное звено, массовое содержание ацетальных звеньев следует разделить на половину молекулярной массы ацетата.

Молярный состав поливинилацетата рассчитывают по формулам

$$A = \frac{\frac{m}{2} x \cdot 100}{M}, \quad B = \frac{17y \cdot 100}{M}, \quad C = \frac{59(100-x-y) \cdot 100}{M},$$

где A, B и C — содержание в макромолекулах ацетальных, гидроксильных и ацетатных групп соответственно, % (масс.); m — молекулярная масса ацетальной группы; M — молекулярная масса цепи поливинилацетата, состоящей из 100 элементарных звеньев:

$$M = 27 \cdot 100 + m \frac{x}{2} + 17y + 59(100 - x - y) = 8600 + x \left(\frac{m}{2} - 59 \right) - 42y.$$

Задание. Написать схему реакции получения поливинилформала, охарактеризовать состав полученного сополимера и сравнить растворимость поливинилового спирта и поливинилформала.

Работа 6.4. Ацеталирование поливинилового спирта масляным альдегидом

Цель работы: получить поливинилбутираль ацеталированием поливинилового спирта масляным альдегидом в водной среде.

Реактивы: поливиниловый спирт, масляный ангидрид, дистиллированная вода, серная кислота ($\rho = 1,84$ г/см³).

Приборы и посуда: трехгорлая колба емкостью 250 см³, обратный холодильник, капельная воронка, термометр на 100 °С, колба Бунзена, воронка Бюхнера, чашка Петри, водяная баня, шпатель, часовое стекло, пробирки (8 шт.)

Порядок работы: 1) проведение реакции ацеталирования поливинилового спирта масляным альдегидом; 2) определение содержания ацетальных и гидроксильных групп в сополимере; 3) определение растворимости поливинилбутираля.

Методика работы. В трехгорлую колбу емкостью 250 см³, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, наливают 100 см³ воды, нагревают ее до 60—70 °С и при перемешивании порциями (по мере растворения) добавляют 10 г поливинилового спирта в течение 30—40 мин. Затем к раствору поливинилового спирта добавляют 0,6 г концентрированной серной кислоты и при перемешивании из капельной воронки добавляют 9,8 г масляного альдегида. Реакцию проводят при 60 °С в течение нескольких минут при интенсивном перемешивании. При этом поливинилбутираль, образующийся в процессе ацеталирования, выпадает в осадок. По окончании реакции колбу охлаждают до комнатной температуры, полимер фильтруют на воронке Бюхнера, промывают теплой водой (около 40 °С) и сушат в вакуум-сушильном шкафу при температуре 40 °С до постоянной массы и определяют его массу.

Далее определяют растворимость сополимера и поливинилового спирта в воде, ацетоне, тетрахлориде углерода и этиловом спирте. Полученные данные вносят в таблицу. Форма записи результатов приведена в табл. 6.1. Затем полученный сополимер анализируют на содержание ацетальных (см. работу 6.3) и гидроксильных (см. работу 6.1) групп.

Обработка результатов. Состав сополимера рассчитывают по методике, приведенной в работе 6.3.

Степень ацеталирования Q (в %) рассчитывают по формуле

$$Q = (\Delta m_{\text{эксп}} / \Delta m_{\text{теор}}) \cdot 100,$$

где $\Delta m_{\text{эксп}}$ — изменение массы полимера в результате ацеталирования, определенное опытным путем; $\Delta m_{\text{теор}}$ — изменение массы полимера при условии полного превращения.

Задание. Написать схему реакции получения поливинилбутираля, охарактеризовать состав полученного сополимера и сравнить растворимость поливинилового спирта и поливинилбутираля.

Работа 6.5. Аминолиз полиметакриловой кислоты ϵ -капролактамом

Цель работы: получить сополимер метакриловой кислоты с N -метакрилоилкапролактамом путем аминолиза полиметакриловой кислоты ϵ -капролактамом.

Реактивы: полиметакриловая кислота, диметилформамид, ϵ -капролактан, этиловый спирт, 5—10%-й раствор соляной кислоты, диэтиловый эфир, 0,1 н. спиртовой раствор гидроксида калия, фенолфталеин.

Приборы и посуда: трехгорлая колба емкостью 250 см³, обратный холодильник, термометр на 250 °С, стаканы химические емкостью 200 см³ (8 шт.), часовые стекла (8 шт.), масляная баня с терморегулятором, пипетка на 5 см³.

Порядок работы: 1) проведение аминолиза полиметакриловой кислоты ϵ -капролактамом в растворе; 2) определение содержания карбоксильных групп в реакционной смеси в процессе реакции; 3) определение растворимости полиметакриловой кислоты и полученных сополимеров.

Методика работы. В трехгорлую колбу емкостью 250 см³, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещают 25,8 г полиметакриловой кислоты, приливают 100 см³ диметилформамида и растворяют полимер при перемешивании и нагревании (до 70 °С). После полного растворения полимера добавляют 34 г ϵ -капролактама, растворяют при перемешивании, повышают температуру до кипения диметилформамида (153 °С) и проводят реакцию при этой температуре в течение 4—6 ч. В ходе процесса отбирают пробы реакционной смеси (по 5 см³): первую — после растворения компо-

Таблица 6.2. Форма записи результатов

№ п/п	Время реакции, мин	Навеска полимера для титрования, г	Объем раствора, пошедшего на титрование, см ³	Содержание СООН-групп, % (масс.)

нентов, следующую — через 30 мин, а затем через каждый час после достижения температуры кипения диметилформамида. Для выделения полимеров содержимое колбы выливают при перемешивании в стакан емкостью 200 см³, содержащий 100—150 см³ осадителя — 5—10%-й раствор соляной кислоты, выделившийся полимер тщательно промывают водой до отсутствия ионов хлора (проба с AgNO₃). Для более тщательной очистки полимеры подвергают вторичному переосаждению. При этом первые пробы (2—3) растворяют в небольшом количестве спирта и осаждают диэтиловым эфиром, остальные осаждают из растворов в диметилформамиде водой. Полимеры подсушивают сначала на воздухе, а затем в вакуум-сушильном шкафу при 50—60 °С. Определяют содержание карбоксильных групп и рассчитывают состав сополимеров (см. работу 3.1). Результаты эксперимента вносят в табл. 6.2.

На основании полученных данных строят кинетическую кривую изменения содержания карбоксильных групп. Затем определяют растворимость исходной полиметакриловой кислоты и полученного сополимера в воде, этиловом спирте, ацетоне и диметилформамиде. Полученные результаты вносят в таблицу. Форма записи результатов приведена в работе 6.1.

Задание. Написать схему реакции аминолиза полиметакриловой кислоты ϵ -капролактамом, сравнить растворимость исходного полимера и полученного сополимера.

Работа 6.6. Щелочной гидролиз полиакриламида и определение характеристик образующегося полимера

Цель работы: определить скорость гидролиза полиакриламида в водных растворах в присутствии гидроксида натрия и оценить молекулярную массу полученного сополимера.

Реактивы: 1%-й водный раствор полиакриламида, дистиллированная вода, 0,05 и 5 М растворы гидроксида натрия; 0,1 М раствор соляной кислоты, 0,5 и 1 М раствор хлорида натрия.

Приборы и посуда: прибор для проведения гидролиза полимеров (рис. 6.1), электромеханическая мешалка, термостат, секундомер, термостат для вискозиметрии, вискозиметр с диаметром капилляра 0,56·10⁻³ м, шприц на 2 см³ с длинной иглой, микробюретка на 2 см³, рН-метр со стеклянным и хлорсеребряным электродами, стакан емкостью 70 см³, мерный цилиндр емкостью 50 см³, бюксы емкостью 50 см³ (8 шт.).

Таблица 6.3. Форма записи результатов

№ п/п	Время отбора проб, мин	Количество добавленной щелочи V, см ³	Степень гидролиза, % (мол.)

Порядок работы: 1) проведение реакции щелочного гидролиза полиакриламида; 2) определение степени гидролиза полиакриламида в пробах реакционной смеси; 3) определение средне-вязкостной молекулярной массы сополимера.

Методика работы. Процесс щелочного гидролиза проводят в приборе, показанном на рис. 6.1. В реакционный сосуд емкостью 70 см³ наливают 50 см³ 1%-го водного раствора полиакриламида и термостатируют при 50 °С при перемешивании. По достижении заданной температуры в реакционной среде добавляют при перемешивании 2,5 см³ 5 М раствора гидроксида натрия, принимая этот момент за начало процесса. Реакцию проводят при 50 °С в течение 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.

Определение степени гидролиза

На основании данных потенциометрического титрования определяют степень гидролиза полимера — содержание звеньев акрилата натрия (АН) в макромолекулах гидролизованного полиакриламида [в % (мол.)]:

$$С. Г. = \frac{(V - V_0) \cdot 71 \cdot 0,001}{\frac{cV_1}{100} - (V - V_0)N \cdot 23 \cdot 0,001} \cdot 100,$$

где V и V₀ — объемы раствора гидроксида натрия, пошедшего на титрование рабочей и контрольной проб, см³; N — концентрация раствора гидроксида натрия, моль/л; c — концентрация полимера в пробе, г; V₁ — объем отобранной пробы, см³.

Полученные данные вносят в табл. 6.3.

Обработка результатов. На основании полученных данных строят кинетическую кривую изменения степени гидролиза полиакриламида.

Для оценки молекулярной массы сополимера проводят вискозиметрические измерения. Методика вискозиметрического

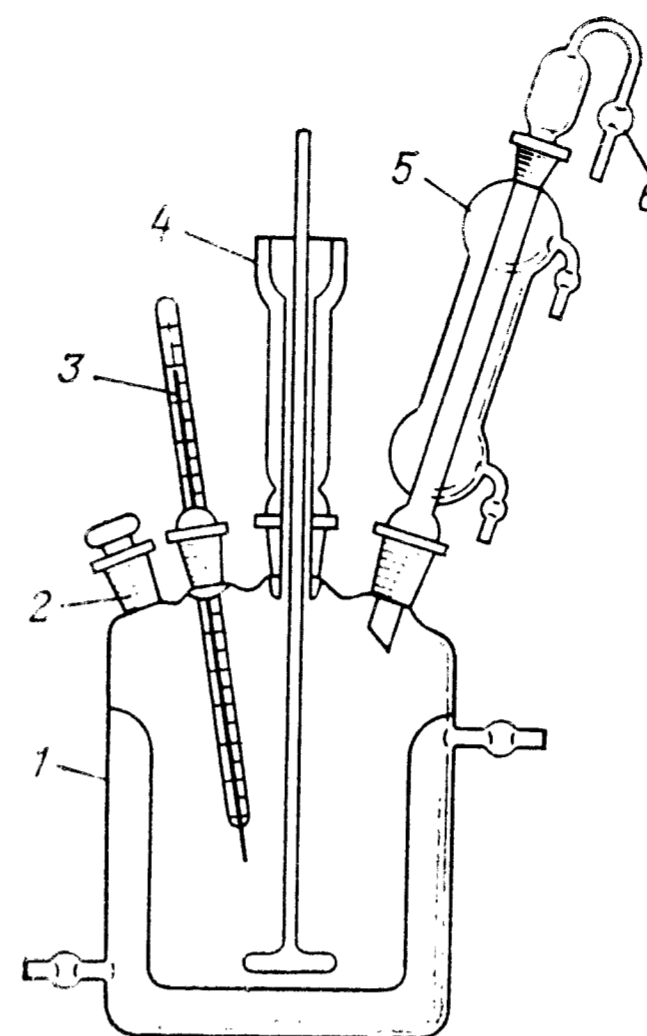
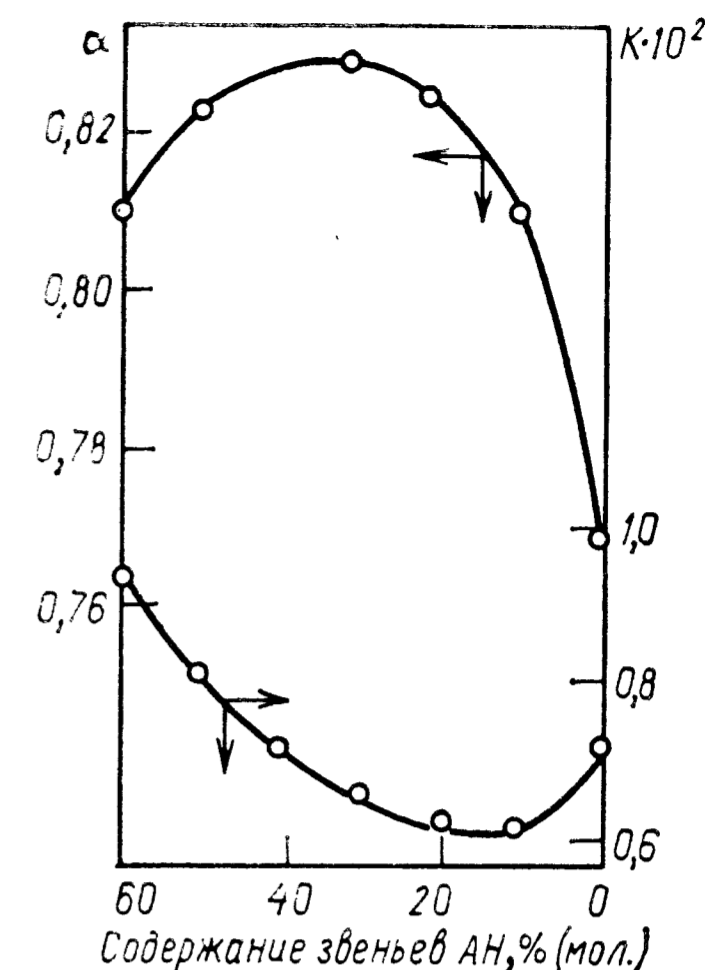


Рис. 6.1. Прибор для проведения реакции гидролиза полимера:

1 — реактор; 2 — пробоотборник; 3 — термометр; 4 — мешалка с затвором; 5 — холодильник; 6 — хлоркальциевая трубка

Рис. 6.2. Зависимость констант K и α в уравнении [η] = KM^α от степени гидролиза полиакриламида



анализа растворов полимеров аналогична описанной в работе 11.3. На основании найденных из зависимости η_{уд}/c — c значений предельных чисел вязкости ([η]) определяют молекулярную массу сополимера по формуле Марка — Хаувинка — Куна [η] = KM^α, где константы K и α определяют в зависимости от степени гидролиза полиакриламида по данным рис. 6.2.

Задание. Написать схему реакции гидролиза полиакриламида; сравнить химический состав полимера до и после гидролиза; определить молекулярную массу полученного сополимера.

Работа 6.7. Щелочной гидролиз полиакриламида и акриламида

Цель работы: определить скорость щелочного гидролиза в водных растворах полимера и мономера.

Реактивы: 1%-й водный раствор полиакриламида, 1%-й водный раствор акриламида, дистиллированная вода, 0,05 и 5 М растворы гидроксида натрия, 0,1 М раствор соляной кислоты.

Приборы и посуда: прибор для проведения гидролиза полимера (см. рис. 6.1), 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, микробюретка на 2 см³, бюксы емкостью 50 см³ (8 шт.), мерный цилиндр емкостью 50 см³.

Порядок работы: 1) проведение щелочного гидролиза полиакриламида и акриламида в водных растворах; 2) определение степени гидролиза полимера и мономера в пробах реакционной смеси.

Методика работы. Гидролиз полиакриламида и акриламида проводят в 1%-х водных растворах в присутствии 2,5 см³ 5 М раствора гидроксида натрия при 50 °С в течение 2 ч. Методика гидролиза, потенциометрический анализ проб реакционных растворов и расчет степени гидролиза аналогичны приведенным в работе 6.6. На основании полученных данных на одном графике строят кинетические кривые гидролиза полиакриламида и акриламида.

Задание. Сравнить кинетические кривые щелочного гидролиза полимера и его низкомолекулярного аналога.

Работа 6.8. Гидролиз полиакриламида при различных концентрациях щелочи и полимера

Цель работы: 1) определить скорость гидролиза полиакриламида при различных концентрациях щелочи и полимера и рассчитать порядок реакции гидролиза по гидролизующему агенту и полимеру.

Реактивы: 1%-й водный раствор полиакриламида, дистиллированная вода, 0,05 и 5 М растворы гидроксида натрия, 0,1 М раствор соляной кислоты.

Приборы и посуда: прибор для проведения гидролиза полимеров (см. рис. 6.1), электромеханическая мешалка, термостат, шприц на 2 см³ с длинной иглой, рН-метр со стеклянными и хлорсеребряным электродами, магнитная мешалка, стакан емкостью 70 см³, бюксы емкостью 50 см³ (8 шт.), бюретка на 20 см³, микробюретка на 2 см³, мерная колба емкостью 50 см³.

Порядок работы: 1) проведение щелочного гидролиза полиакриламида при различных концентрациях щелочи (концентрация полимера постоянна) и полимера (концентрация щелочи постоянна); 2) определение химического состава продуктов гидролиза в пробах реакционной смеси; 3) определение порядка реакции щелочного гидролиза полиакриламида по щелочи и полимеру.

Методика работы. В реакционный сосуд (см. рис. 6.1) помещают 50 см³ 1%-го водного раствора полиакриламида и термостатируют при 50 °С. После достижения в реакционной среде заданной температуры добавляют 2,5 см³ 5 М 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.

Методика потенциометрического определения степени гидролиза полиакриламида приведена в работе 6.6.

Таблица 6.4. Форма записи результатов

№ п/п	Время отбора проб, мин	[NaOH] при гидролизе, моль/л	Количество добавленной щелочи, см ³	Степень гидролиза, % (мол.)

Таблица 6.5. Форма записи результатов

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

Аналогичные опыты проводят также при различных концентрациях гидролизующего агента. Для этого в 50 см³ 1%-го раствора полиакриламида в реакционном сосуде вводят по 1,5; 1,0; 0,5 см³ 5 М раствора гидроксида натрия.

Результаты каждого опыта вносят в табл. 6.4.

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 табл. 6.5.

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

Для определения порядка реакции по полимеру проводят опыты при заданной концентрации гидроксида натрия и переменной концентрации полимера. Для этого разбавлением исходного 1%-го 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 табл. 6.6.

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 табл. 6.7.

Таблица 6.6. Форма записи результатов

№ п/п	Время отбора проб, мин	[ПАА] при гидролизе, моль/л	Количество добавленной щелочи, см ³	Степень гидролиза, % (мол.)

Таблица 6.7. Форма записи результатов

№ п/п	[ПАА], моль/л	lg [ПАА]	v , % (мол.)/мин	lg v

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

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

Работа 6.9. Щелочной гидролиз полиакриламида при различных температурах

Цель работы: определить скорость щелочного гидролиза полиакриламида в водных растворах при различных температурах и оценить энергию активации процесса гидролиза.

Реактивы: 1%-й водный раствор полиакриламида, дистиллированная вода, 0,05 и 5 М растворы гидроксида натрия, 0,1 М раствор соляной кислоты.

Приборы и посуда: прибор для проведения гидролиза полимеров (см. рис. 6.1), 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.

Порядок работы: 1) проведение щелочного гидролиза полиакриламида в водных растворах при различных температурах; 2) определение степени гидролиза полимера в пробах реакционной смеси; 3) определение энергии активации процесса гидролиза.

Методика работы. В реакционный сосуд (см. рис. 6.1) 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 5 М 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

Таблица 6.8. Форма записи результатов

№ п/п	Время отбора проб, мин	Температура опыта, °С	Количество добавленной щелочи, см ³	Степень гидролиза, % (мол.)

Таблица 6.9. Форма записи результатов

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

пробу отбирают через 5 мин после начала реакции, а последующие — через 15 мин в течение первого часа и через 30 мин в течение второго часа.

Методика потенциометрического определения степени гидролиза полиакриламида приведена в работе 6.6.

Аналогичные опыты проводят также при температурах 40, 60 и 70 °С. Результаты измерений вносят в табл. 6.8.

Обработка результатов. На основании полученных данных строят на одном графике кинетические кривые изменения степени гидролиза полиакриламида для четырех температур. По тангенсу угла наклона касательной, проведенной к начальному участку кривой, с осью абсцисс определяют начальную скорость гидролиза v . Полученные данные вносят в табл. 6.9.

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

Задание. Объяснить влияние температуры на кинетику щелочного гидролиза полиакриламида.

Работа 6.10. Прививка винилацетата к полиметилметакрилату

Цель работы: получить привитой сополимер на основе полиметилметакрилата и винилацетата.

Реактивы: полиметилметакрилат, винилацетат, пероксид бензоила, ацетон, этиловый спирт.

Приборы и посуда: ампулы стеклянные (3 шт.), стаканы стеклянные (4 шт.), воронка Бюхнера, колбы Бунзена, инертный газ, термостаты (3 шт.), шпатель, часовое стекло.

Порядок работы: 1) проведение реакции прививки винилацетата к полиметилметакрилату; 2) определение изменения массы образца в результате прививки.

Таблица 6.10. Форма записи результатов

Навеска, г			Время, ч	Температура, °С	Выход, г		X, %
полимер	мономер	инициатор			сополимер	гомополимер	

Методика работы. В стакане емкостью 100 см³ растворяют 2,5 г полиметилметакрилата в 10 г винилацетата. После растворения полимера добавляют 0,05 г пероксида бензоила и смесь тщательно перемешивают. Полученный раствор разливают в три ампулы. Ампулы продувают инертным газом в течение 5 мин и после запаивания помещают в термостаты, в которых выдерживают при заданной температуре в течение 5 ч (первую ампулу — при 70 °С, вторую — при 80 °С и третью — при 90 °С).

По окончании реакции ампулы извлекают из термостатов, охлаждают водой до комнатной температуры и осторожно вскрывают. Содержимое ампул растворяют в ацетоне (4—5 см³) и осаждают при непрерывном перемешивании в 5-кратный избыток этилового спирта. Полученный осадок полимера декантируют, промывают свежей порцией осадителя, отфильтровывают на воронке Бюхнера и сушат в вакуум-сушильном шкафу при 20—30 °С до постоянной массы.

Гомополимер — поливинилацетат — остается в растворе и его выделяют осаждением водой.

Полученные данные вносят в табл. 6.10.

Изменение массы образца в результате прививки X (в %) рассчитывают по формуле

$$X = (\Delta m_{пр} / \Delta m_{исх}) \cdot 100.$$

где $\Delta m_{пр}$ — изменение массы образца в результате прививки; $\Delta m_{исх}$ — масса исходного образца до прививки.

Затем определяют растворимость полиметилметакрилата и привитого сополимера в ацетоне, спирте, этилацетате, тетрахлориде углерода, диметилформамиде. Полученные данные вносят в таблицу. Форма записи результатов приведена в работе 6.1.

Задание. Написать схему реакции получения привитого сополимера на основе полиметилметакрилата и винилацетата, сравнить растворимость полученного сополимера и исходного полимера.

Таблица 6.11. Форма записи результатов

№ п/п	Навеска, г			№ пробы в опыте	Время реакции, мин	Кислотное число	Молекулярная масса полиэфира
	полиэфир	растворитель	катализатор				

Работа 6.11. Деструкция линейного алифатического полиэфира в растворе

Цель работы: определить изменение молекулярной массы линейного полиэфира в результате гидролитической деструкции.

Реактивы: линейный полиэфир, этиловый спирт, 30%-й раствор серной кислоты, 0,1 н. спиртовой раствор гидроксида калия.

Приборы и посуда: колбы емкостью 100 см³ (2 шт.), стаканы емкостью 250 см³ (2 шт.), пипетка на 5 см³, мерный цилиндр на 10 см³, воронка Бюхнера, колба Бунзена, чашка Петри, обратный холодильник (2 шт.), водяная баня, часовые стекла (6 шт.), шпатель.

Порядок работы: 1) проведение гидролитической деструкции полиэфира; 2) определение кислотных чисел полиэфира в пробах реакционной смеси; 3) определение молекулярной массы полимера в процессе деструкции.

Методика работы. В две колбы емкостью 100 см³ помещают по 10 г линейного полиэфира, добавляют в каждую по 50 см³ этилового спирта и растворяют при комнатной температуре при перемешивании. После растворения полиэфира в одну из колб добавляют 6 см³ 30%-го раствора серной кислоты. Колбы соединяют с обратным холодильником и нагревают на водяной бане при 40 °С, отбирая через каждый час пробы реакционной смеси (по 3 см³). В стаканы с отобранными пробами добавляют по 50 см³ воды для осаждения полимера. Выделившийся полимер отфильтровывают, высушивают и по кислотному числу (см. работу 3.1) определяют молекулярную массу полимера. Результаты эксперимента вносят в табл. 6.11.

На основании полученных данных строят графики изменения молекулярной массы в процессе деструкции в отсутствие и в присутствии катализатора.

Задание. Написать схему реакции гидролитической деструкции полиэфира и сравнить молекулярную массу полиэфира до и после деструкции.

Работа 6.12. Деструкция полиакриламида в растворе

Цель работы: определить изменение молекулярной массы полиакриламида в результате деструкции под действием пересульфата калия.

Таблица 6.12. Форма записи результатов

№ п/п	Время отбора пробы t , мин	Концентрация полимера c , г/см ³	$\eta_{\text{отн}} = \frac{\tau_{\text{р-ва}}}{\tau_{\text{р-ли}}}$	$\eta_{\text{уд}} = \eta_{\text{отн}} \cdot c$	$\eta_{\text{уд}}/c$, см ³ /г

Реактивы: 0,1%-й водный раствор полиакриламида ($\bar{M} \geq 10^6$), дистиллированная вода, персульфат калия, 0,5 и 1 М растворы хлорида натрия.

Приборы и посуда: прибор для проведения деструкции полимеров (рис. 6.3) с термостатируемым вискозиметром ВПЖ-3 (диаметр капилляра $0,56 \cdot 10^{-3}$ м), термостат, магнитная мешалка, секундомер, термостат для вискозиметрии, вискозиметр с диаметром капилляра $0,56 \cdot 10^{-3}$ м, шприц на 5 см³ с длинной иглой, микробюретка на 2 см³, часовое стекло, шпатель, мерный цилиндр емкостью 50 см³.

Порядок работы: 1) проведение деструкции полиакриламида в присутствии деструктирующего агента — персульфата калия; 2) определение чисел вязкости раствора полиакриламида в процессе его деструкции; 3) определение средневязкостной молекулярной массы полимера до и после деструкции.

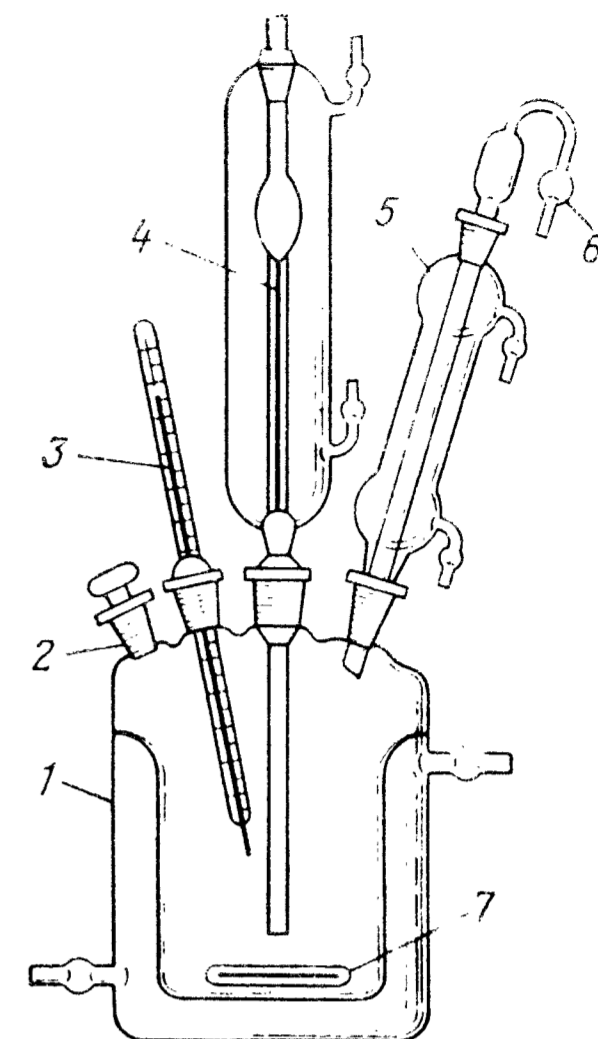
Методика работы. В реакционный сосуд емкостью 70 см³ (рис. 6.3) наливают 50 см³ 0,1%-го водного раствора полиакриламида и термостатируют при перемешивании при 50 °С. После достижения в реакционной среде заданной температуры добавляют 0,04 г персульфата калия, принимая этот момент за начало деструкции. Реакцию проводят при перемешивании в течение 3 ч при 50 °С, 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 30 мин в течение второго и третьего часа. Результаты измерений вносят в табл. 6.12.

В табл. 6.12 $t = t_1 + t_2/2$, где t_1 — время от начала деструкции до начала измерения вязкости; t_2 — время истечения раствора полимера в вискозиметре. Среднее время истечения (из пяти измерений) растворителя — дистиллированной воды — определяют при 50 °С.

Обработка результатов. На основании полученных данных строят кинетическую кривую изменения чисел вязкости раствора полиакриламида при деструкции в координатах $\eta_{\text{уд}}/c - t$. Для оценки изменения молекулярной массы полиакриламида в результате деструкции проводят измерения молекулярной массы полимера до и после деструкции. Для этого из реакционного раствора отбирают шприцем по 5 см³ реакционной смеси, помещают ее в чистый капиллярный вискозиметр с $d = 0,56 \cdot 10^{-3}$ м и приливают 5 см³ 1 М раствора хлорида натрия. Вязкость растворов полимера измеряют при 25 °С. Далее в виско-

Рис. 6.3. Прибор для проведения реакции деструкции полимера:

1 — реактор; 2 — загрузочный штуцер; 3 — термометр; 4 — вискозиметр; 5 — холодильник; 6 — хлоркальциевая трубка; 7 — мешалка



зиметр последовательно добавляют 0,76; 1,00; 1,25; 2 и 4 см³ 0,5 М раствора хлорида натрия и после каждого разбавления измеряют среднее время истечения раствора полимера из пяти измерений. По окончании измерений раствор полимера выливают из вискозиметра, промывают его несколько раз растворителем и определяют среднее время истечения растворителя из пяти измерений. Данные измерений вносят в табл. 6.12 и рассчитывают $\eta_{\text{уд}}/c$.

На основании расчетных данных строят концентрационную зависимость чисел вязкости. Экстраполяцией полученной прямой к нулевой концентрации определяют предельное число вязкости: $\lim (\eta_{\text{уд}}/c)_{c \rightarrow 0} = [\eta]$. Молекулярную массу полиакриламида вычисляют по уравнению Марка — Куна — Хаувинка:

$$[\eta] = 7,19 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,77}$$

Задание. Написать схему реакции деструкции полиакриламида, проанализировать изменение чисел вязкости в ходе процесса и сравнить молекулярные массы полимера до и после деструкции.

Работа 6.13. Деструкция полиакриламида в растворе при различных температурах

Цель работы: определить скорость процесса деструкции полиакриламида в водных растворах под действием персульфата калия при различных температурах и оценить энергию активации процесса.

Реактивы: 0,4%-й водный раствор частично гидролизованного полиакриламида, дистиллированная вода, персульфат калия.

Приборы и посуда: прибор для проведения деструкции полимера (см. рис. 6.3) с термостатируемым вискозиметром ВПЖ-3 (диаметр капилляра $0,56 \cdot 10^{-3}$ м), магнитная мешалка, термостат, секундомер, шпатель, часовое стекло.

Порядок работы: 1) проведение деструкции полимера в присутствии деструктирующего агента — персульфата калия при различных температурах; 2) определение чисел вязкости раствора частично гидролизованного полиакриламида в процессе

его деструкции; 3) определение энергии активации процесса деструкции; 4) определение средневязкостной молекулярной массы полимера до и после деструкции.

Методика работы. Методика проведения работы аналогична методике, описанной в работе 6.12. Деструкцию проводят при 40, 50, 60 и 70 °С в течение 2 ч. Ход процесса контролируют вискозиметрическим методом, измеряя по секундомеру время истечения реакционного раствора в вискозиметре через 5 мин после начала деструкции и через каждые 15 мин в течение 2 ч. Результаты вносят в таблицу. Форма записи приведена в работе 6.12. Методика отбора проб реакционной среды и их вискозиметрический анализ аналогичны методикам, описанным в работе 6.12.

Обработка результатов. На основании полученных данных строят на одном графике кинетическую кривую изменения чисел вязкости раствора полиакриламида $\eta_{уд}/с$ от времени при четырех различных температурах. По тангенсу угла наклона начальных прямолинейных участков зависимостей $\eta_{уд}/с$ 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:

$$E = 19,15 \cdot \lg \alpha.$$

Задание. Сравнить числа вязкости растворов частично гидролизованного полиакриламида и его молекулярные массы до и после деструкции при различных температурах.

Работа 6.14. Деструкция полиакриламида в растворе при различных концентрациях деструктирующего агента

Цель работы: определить изменение молекулярных масс полиакриламида при деструкции его в водных растворах при различных концентрациях персульфата калия и оценить степень полидисперсности исходного полиакриламида.

Реактивы: 0,4%-й водный раствор полиакриламида ($\bar{M} = 10^5 - 10^6$), дистиллированная вода, персульфат калия, 0,5 и 1 М раствор хлорида натрия.

Приборы и посуда: прибор для проведения деструкции полимеров (см. рис. 6.3) с термостатируемым вискозиметром ВПЖ-3 (диаметром капилляра $0,56 \cdot 10^{-3}$ м), магнитная мешалка, термостат, секундомер, термостат для вискозиметрии, шприц на 5 см³ с длинной иглой, микробюретка на 2 см³, шпатель, часовое стекло, мерный цилиндр емкостью 50 см³.

Порядок работы: 1) проведение деструкции полиакриламида при различных концентрациях персульфата калия; 2) определение средневязкостных молекулярных масс полимера в процессе его деструкции; 3) определение зависимости числа разрывов, приходящихся на одну макромолекулу, от концентрации

Таблица 6.13. Форма записи результатов

№ п/п	Объем раствора в вискозиметре, см ³	Концентрация раствора с, г/см ³	Время истечения раствора т, с	$\eta_{отн} = \frac{\tau_{р-ра}}{\tau_{р-ля}}$	$\eta_{уд} = \eta_{отн} - 1$	$\eta_{уд}/с$, см ³ /г

деструктирующего агента при заданном времени деструкции; 4) оценка полидисперсности исходного образца полиакриламида.

Методика работы. В реакционный сосуд емкостью 70 см³ наливают 50 см³ 0,4%-го водного раствора полиакриламида и термостатируют при перемешивании при 50 °С. По достижении в реакционной среде заданной температуры добавляют 0,001 г персульфата калия, принимая этот момент за начало деструкции. Реакцию деструкции проводят при 50 °С 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 см³ 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.

Вискозиметрический анализ полимера проводят в капиллярном вискозиметре. Для этого в чистый вискозиметр последовательно помещают 5 см³ пробы и 5 см³ 1 М раствора хлорида натрия. После термостатирования при 25 °С в течение 5 мин измеряют с помощью секундомера среднее время истечения из пяти измерений полученного раствора. Разбавление раствора проводят в вискозиметре, последовательно добавляя 0,75; 1; 1,25; 2 и 4 см³ 0,5 М раствора хлорида натрия. После каждого разбавления определяют среднее время истечения раствора полимера из пяти измерений. По окончании измерений раствор полимера выливают из вискозиметра, промывают его несколько раз дистиллированной водой и растворителем и определяют среднее время истечения растворителя из пяти измерений. Данные измерений вносят в табл. 6.13 и рассчитывают $\eta_{уд}/с$.

Обработка результатов. На основании полученных данных строят график зависимости $\eta_{уд}/с - c$ и по величине отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат, определяют предельное число вязкости:

$$\lim(\eta_{уд}/с)_{c \rightarrow 0} = [\eta].$$

Молекулярную массу полиакриламида рассчитывают по формуле

$$[\eta] = 7,19 \cdot 10^{-3} \cdot \bar{M}^{0,77}.$$

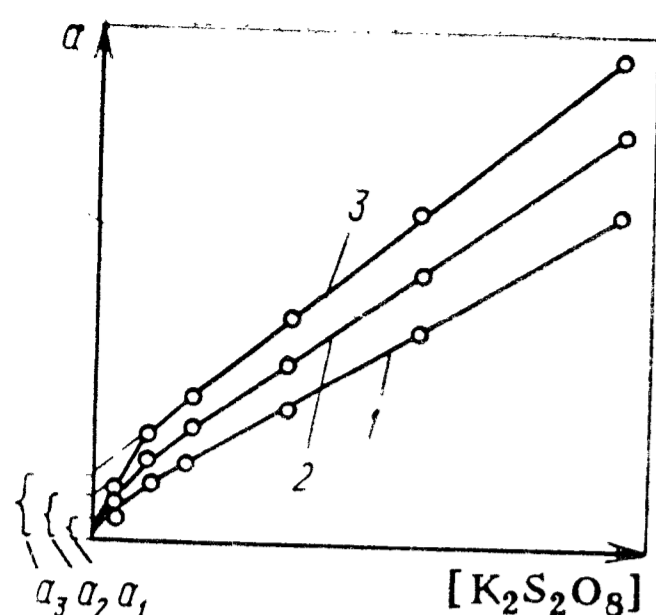


Рис. 6.4. Зависимость числа разрывов a , приходящихся на одну макромолекулу, от концентрации $K_2S_2O_8$ для времени деструкции t_1 (1), t_2 (2), t_3 (3), $t_1 < t_2 < t_3$

Для оценки изменения молекулярных масс полиакриламида в результате деструкции строят на одном графике зависимость \bar{M} от времени деструкции для различных концентраций персульфата калия.

Для определения полидисперсности исходного образца полиакриламида рассчитывают число разрывов \bar{a} , приходящихся на одну макромолекулу, используя выражение $\bar{a} = (\bar{M}_0 / \bar{M}_t) - 1$, где \bar{M}_0 и \bar{M}_t — молекулярные массы полимера до и после деструкции за время t . Аналогичные расчеты проводят для деструкции полиакриламида при различных концентрациях $K_2S_2O_8$ и строят на одном графике зависимость $\bar{a} = f([K_2S_2O_8])$ для различного времени деструкции, равного 30, 60 и 90 мин (рис. 6.4).

По величине отрезка, отсекаемого касательной к кривой $\bar{a} = f([K_2S_2O_8])$ на оси ординат, определяют значение \bar{a} . Используя выражение $\bar{a} = [(\bar{X}/2) - 1]$, где \bar{a} — среднее значение в опытах при различных продолжительностях деструкции полимера, находят полидисперсность исходного образца полиакриламида по формуле $\bar{X} = 2\bar{a} + 2$.

Задание. Сравнить молекулярные массы полиакриламида до и после деструкции при различных концентрациях персульфата калия, оценить степень полидисперсности исходного полиакриламида.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Расскажите об основных типах реакций химических превращений полимеров.
2. Чем обусловлено различие в реакционной способности функциональных групп полимера и его низкомолекулярного аналога?
3. Как влияют на химические превращения макромолекул электростатический, конфигурационный, конформационный и надмолекулярный эффекты?
4. Приведите примеры реакций полимераналогичных и внутримолекулярных превращений полимеров.
5. Охарактеризуйте основные способы получения блок-сополимеров.
6. Какие реакции могут приводить к сшиванию макромолекул?

7. В чем заключаются реакции деструкции полимеров?
8. Охарактеризуйте реакции химической и физической деструкции полимеров.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Кулезнев В. Н., Шеринев В. А. Химия и физика полимеров. М.: Высшая школа, 1988. С. 215—309.
- Шур А. М. Высокомолекулярные соединения. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Высшая школа, 1981. С. 595—650.
- Феттес Е. Химические реакции полимеров: Пер. с англ./Под ред. З. А. Роговина. М.: Высшая школа, 1974. Т. 1, гл. 1; т. 2, гл. 8.
- Грасси У. Химия процессов деструкции полимеров: Пер. с англ./Под ред. Ю. М. Малинского. М.: Мир, 1959. 222 с.
- Платэ Н. А., Литманович А. Д., Ноа О. В. Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977. С. 14—51.

ФИЗИКА И ФИЗИКОХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

ГЛАВА 7

СТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРОВ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ПОЛИМЕРОВ

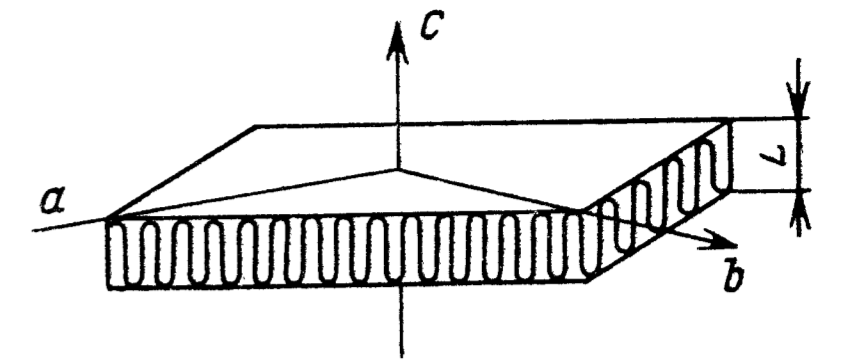
Физико-механические свойства полимеров определяются не только химическим составом и строением, т. е. структурой на молекулярном уровне (конфигурацией, конформацией, молекулярной упаковкой), но и взаимным расположением макромолекул и их элементов — их надмолекулярной организацией (НМО). Под *надмолекулярной структурой* (НМС) полимеров понимают способ упаковки макромолекул в пространственно выделяемые элементы (агрегаты), размеры и объем которых на несколько порядков превышают размер и объем звена.

В зависимости от степени упорядоченности расположения макромолекул полимеры могут находиться в двух фазовых состояниях: кристаллическом и аморфном. Морфология кристаллических структур в значительной мере определяется условиями кристаллизации (температурой кристаллизации, термической предысторией, присутствием посторонних примесей и др.).

Первичным элементом любой морфологической формы кристаллического полимера является *кристаллографическая ячейка*. Она характеризуется строго определенными размерами — расстояниями между атомами или параметрами решетки a , b и c и углами α , β и γ между плоскостями, в которых лежат эти атомы. Кристаллографические ячейки в полимерах ничем не отличаются от ячеек, образуемых низкомолекулярными соединениями. Различное взаимное расположение элементарных ячеек приводит к образованию высших структурных форм, определяющих морфологию кристаллического полимера. Кристаллические полимеры при данном строении элементарной ячейки (при одинаковой структуре на молекулярном уровне) отличаются большим разнообразием форм НМО.

Особенностью полимерных кристаллов является то, что в основном они построены из цепей, находящихся в складчатой конформации. При кристаллизации по складчатому механизму образуется простейшая структурная единица — *ламель* (пластина), построенная из параллельно расположенных участков

Рис. 7.1. Схема строения пластинчатого монокристалла полиэтилена (L — период складывания)



макромолекул, многократно изогнутых на 180° , при этом оси макромолекул направлены перпендикулярно пластине (рис. 7.1).

Пластинчатые монокристаллы образуются при медленной кристаллизации из разбавленных растворов полимеров. Это наиболее совершенная и наименее распространенная форма НМО полимеров. Толщина ламелей обычно составляет 10—15 нм и определяется длиной складки, а их длина и ширина могут колебаться в самых широких пределах. Поверхностный слой ламели образуют петли различной длины и конфигурации, свободные концы макромолекул «реснички», а также проходные цепи, которые участвуют в построении нескольких соседних ламелей (рис. 7.2). Эти элементы составляют дефектность кристаллической структуры. Поэтому различают толщину собственно кристалла (обычно называемого *кристаллитом*) и период складывания (большой период), который учитывает толщину дефектных областей. Различное расположение пластин приводит к огромному разнообразию структурных форм кристаллических полимеров (эдриты, овоиды и др.).

Вырожденной формой пластинчатых кристаллов являются *фибриллярные кристаллы*, характеризующиеся большим отношением длины к толщине и развивающиеся в условиях, которые способствуют преимущественному росту одной из граней (например, высокая скорость испарения растворителя). Толщина фибриллярных кристаллов составляет обычно 10—20 нм, а длина достигает многих микрон.

При кристаллизации полимеров из концентрированных растворов или из переохлажденных расплавов образуются *сферолиты* — наиболее распространенный тип НМС полимеров. Сферолит представляет собой трехмерное поликристаллическое образование со сферической симметрией относительно центра. Размеры сферолитов колеблются от нескольких микрон до до-

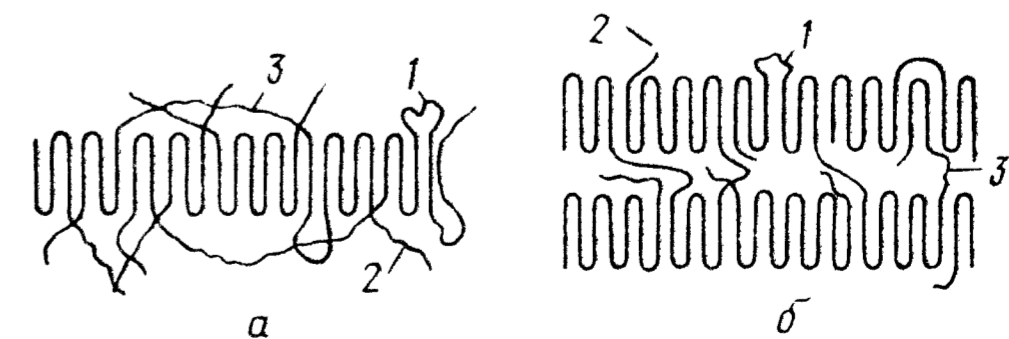


Рис. 7.2. Схема соединения ламелей проходными молекулами в однослойном (а) и двухслойном (б) кристаллах (1 — петля, 2 — «ресничка», 3 — проходная молекула)

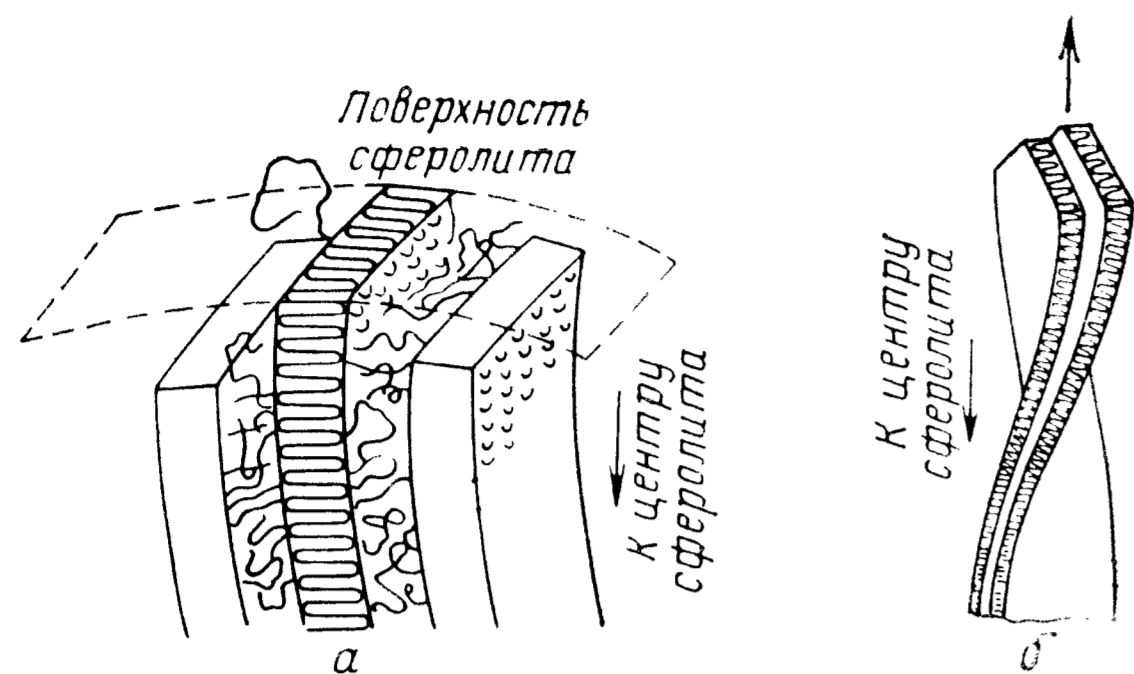


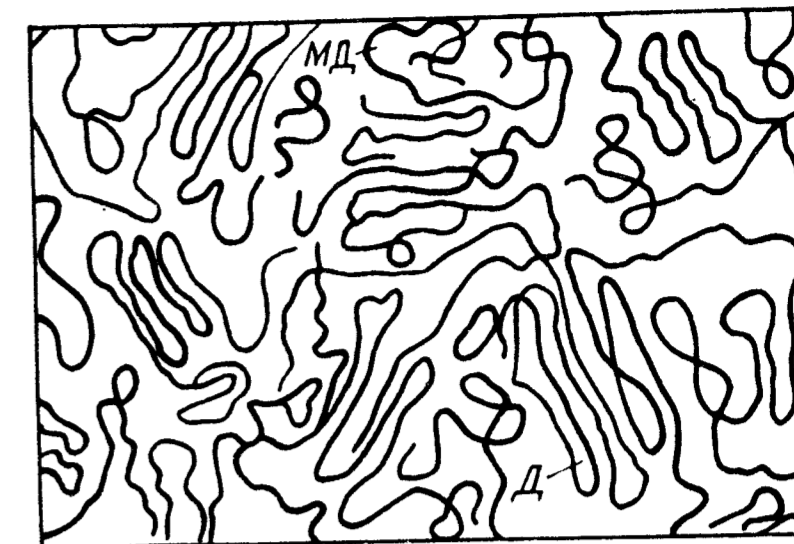
Рис. 7.3. Схема укладки макромолекул в сферолите. Расположение ламелей в радиальном (а) и кольцевом (б) сферолите

лей миллиметра (в отдельных случаях — до 1 см). Сферолиты построены из множества фибриллярных или ламелярных кристаллов, растущих из единого центра от одного зародыша кристаллизации (рис. 7.3, а). Ламели и в этом случае разделены прослойками аморфного полимера и соединены проходными молекулами. Иногда ламели закручиваются в виде спирали (рис. 7.3, б). В зависимости от относительного расположения преломляющих элементов структуры различают радиальные и кольцевые сферолиты. Плоские ламели образуют радиальный сферолит, а спиральные — кольцевой. В зависимости от условий кристаллизации один и тот же полимер может образовывать сферолиты различного типа. При малых степенях переохлаждения обычно образуются сферолиты кольцевого типа, при больших — радиальные сферолиты.

Кристаллизация расплава при температуре, близкой к температуре плавления (переохлаждение не больше 1 °С), происходит чрезвычайно медленно и приводит к формированию наиболее совершенных кристаллических структур, построенных из выпрямленных цепей. Механизм кристаллизации с выпрямленными цепями реализуется довольно редко (на практике такую кристаллизацию осуществляют при охлаждении расплава с одновременным наложением больших напряжений).

Для аморфных полимеров с гибкими цепями простейшим типом структур являются глобулярные структуры, состоящие из одной или многих макромолекул, свернутых в сферические частицы. Возможность сворачивания макромолекул в клубок определяется их высокой гибкостью и преобладанием сил внутримолекулярного взаимодействия над силами межмолекулярного взаимодействия. В растворах с повышением концентрации единичные глобулы либо контактируют между собой и образуют би-, три- и полимолекулярные глобулы, либо при опреде-

Рис. 7.4. Модель строения аморфного полимера по Йею (Д — упорядоченный домен, МД — междоменная область)



ленных гибкости макромолекул и температуре разворачиваются с образованием линейных структур.

Представления о НМС расплавов полимеров окончательно не сформулированы. Известно, что в любом аморфном полимере наблюдаются флуктуации плотности, т. е. имеются области с более высокой плотностью молекулярной упаковки. Современными методами исследования показано существование в структуре аморфных полимеров упорядоченных образований из параллельно расположенных участков макромолекул, так называемых «зерен» размером 3,0—10 нм. Предложена модель аморфного полимера (рис. 7.4), включающая упорядоченные области (домены) складчатого строения и неупорядоченные фрагменты макромолекул (концы цепей, проходные цепи и др.). Домены могут играть роль зародышей кристаллизации.

Более общее представление о НМС аморфных полимеров дает кластерная модель. Кластеры — это области, которые по степени упорядоченности и плотности упаковки занимают промежуточное положение между кристаллитами и основной неупорядоченной полимерной матрицей. Кластеры могут иметь складчатую конформацию (модель Йея) и состоять из развернутых полимерных цепей. Кластеры являются флуктуационными образованиями с определенным временем жизни. При высоких температурах интенсивное тепловое движение резко сокращает время жизни кластеров. При понижении температуры уменьшается интенсивность теплового движения, время жизни кластеров возрастает и при регулярном строении полимерных молекул возможно дальнейшее упорядочение структуры, приводящее к кристаллизации полимера.

Таким образом, все многообразие НМС можно разделить на дискретные (стабильные) и флуктуационные структуры. Дискретные структуры — это различные кристаллические структуры, характеризующиеся наличием дальнего порядка или границ раздела фаз. Они являются термодинамически и кинетически стабильными и устойчивыми ниже температуры фазового перехода. Время их жизни в отсутствие внешних силовых полей бесконечно. Флуктуационные структуры — термодинамически нестабильны и характеризуются конечным временем жизни.

Для исследования структуры полимеров применяются различные методы исследования: оптическая и электронная мик-

роскопия, рентгенография и рентгеноструктурный анализ, электронография. Очень часто используют интегральные методы, основанные на измерении какого-либо показателя физических свойств материала от его структуры: теплофизические (изменения теплоемкости, температур переходов, дифференциально-термический анализ и т. п.), механические (измерение прочностных, деформационных и релаксационных свойств), электрические и дилатометрические методы.

ФАЗОВЫЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Для полимеров характерно два фазовых состояния: кристаллическое и аморфное. *Кристаллическое состояние* полимеров характеризуется наличием областей с дальним трехмерным порядком в расположении атомов и молекул. Размеры этих областей (кристаллитов) в десятки и сотни раз превышают размеры звена цепи и в то же время меньше контурной длины макромолекулы: одна и та же цепь может проходить через несколько кристаллических областей. Кристаллическая фаза в полимерах никогда не распространяется на весь объем и степень кристалличности для реальных полимеров составляет в среднем 20—80%. В кристаллических областях упаковка звеньев макромолекул определена параметрами кристаллической решетки и тепловое движение ограничено колебаниями атомов и молекул относительно положений равновесия.

Аморфное состояние характеризуется наличием областей с ближним порядком в расположении отдельных звеньев, размеры которых гораздо меньше контурной длины цепи и в которых совершенство молекулярной упаковки по мере удаления от произвольно выбранной точки резко уменьшается. Аморфные полимеры в зависимости от температуры могут существовать в трех физических состояниях — стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем. В *стеклообразном* состоянии происходит колебательное движение атомов и групп атомов, образующих макромолекулы, около положений равновесия. Это — твердое, жесткое аморфное состояние. *Высокоэластическое* состояние характеризуется подвижностью сегментов, однако движение макромолекул как отдельных кинетических единиц невозможно. При высокоэластическом состоянии развиваются значительные обратимые высокоэластические деформации. Это состояние характерно только для полимеров. В *вязкотекучем* состоянии происходит интенсивное тепловое движение отдельных звеньев, сегментов и перемещение цепи как единого целого. Полимер в этом состоянии способен течь под действием приложенного напряжения. Переходы полимеров из одного физического состояния в другое происходят в пределах одной фазы (аморфной).

Переходы полимеров из кристаллического состояния в аморфное и обратно называются фазовыми переходами. Различают фазовые переходы первого и второго рода. *Плавление и кристаллизация* являются фазовыми переходами первого рода. Этим переходам соответствует скачкообразное изменение внутренней энергии, объема, энтропии и теплового эффекта.

Для фазовых переходов второго рода характерно непрерывное изменение внутренней энергии, объема, энтропии, т. е. теплота не выделяется и не поглощается.

Для определения фазовых состояний и переходов полимера используют структурный и динамический критерии. Структурный критерий основан на оценке характера изменения структуры полимера на молекулярном уровне, которое может быть зафиксировано дифракционными методами исследования (рентгенография, электронография). Термодинамические критерии основаны на оценке изменения термодинамических свойств, которое может быть обнаружено методами дилатометрии, калориметрии, дифференциально-термического анализа (см. гл. 14), обращенной газовой хроматографии (см. гл. 17).

Для определения физических состояний полимеров и границ их существования часто используют *метод термомеханического анализа* (ТМА), который основан на изменении деформируемости полимеров в широком интервале температур. Наиболее важное значение метод ТМА имеет для установления температурных пределов существования стеклообразного, высокоэластического и вязкотекучего состояний. Метод ТМА позволяет определить температуры кристаллизации и плавления, начала химического разложения, выяснить способность полимера к структурированию и разнообразным химическим превращениям. Метод используется также для изучения влияния пластификаторов, наполнителей и других добавок на технологические свойства пластмасс, для оценки перерабатываемости полимеров.

Термомеханические кривые (ТМК) получают в форме зависимости деформируемости полимера под действием приложенного напряжения от температуры.

На рис. 7.5 приведены термомеханические кривые полимеров. Если линейный полимер не кристаллизуется, то зависимость деформации от температуры выражается кривой, показанной на рис. 7.5, а. Это свидетельствует о том, что полимер может находиться в трех физических состояниях: стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем. Полимеры в стеклообразном состоянии характеризуются только упругой деформацией $\epsilon_{упр}$ с высоким модулем упругости (2—50 ГПа). Такая деформация обусловлена изменением средних межатомных и межмолекулярных расстояний, а также валентных углов макромолекул. При температурах выше *температуры стеклования* T_c к этой деформации $\epsilon_{вэл}$, которая превосходит упругую со-

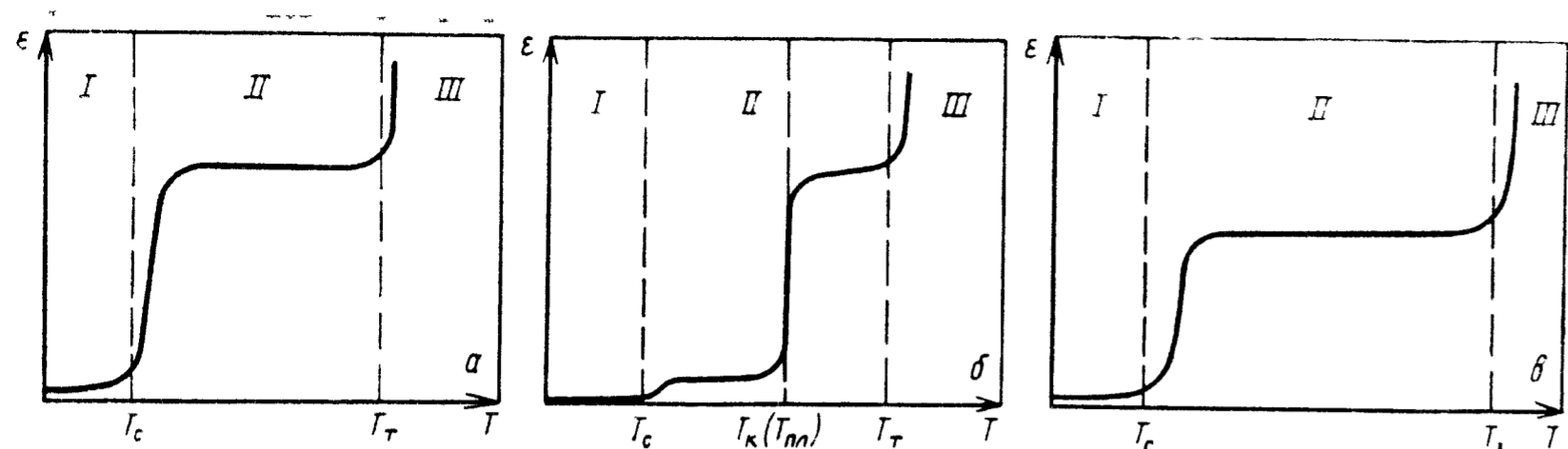


Рис. 7.5. Типичные термомеханические кривые для линейных аморфных (а) и кристаллизующихся (б) полимеров и макросетчатого (в) полимера: I — стеклообразное состояние; II — высокоэластическое, III — вязкотекучее состояние. T_c — температура стеклования; T_{tr} — температура кристаллизации, $T_{пл}$ — температура плавления; T_v — температура начала вязкого течения, T_x — температура начала химического разложения

ставляющую в тысячи раз. Выше температуры текучести T_v появляется еще одна составляющая деформации — вязкая $\epsilon_{вяз}$, которая приводит к постепенному накоплению остаточной деформации. В общем случае деформация полимеров состоит из трех составляющих ($\epsilon_{упр} + \epsilon_{вэл} + \epsilon_{вяз}$), которые проявляются по-разному при низких и высоких температурах.

Если линейный полимер находится в кристаллическом состоянии, то ниже температуры плавления $T_{пл}$ и кристаллизации T_k он находится в твердом состоянии, но может различаться жесткостью ниже и выше температуры стеклования T_c (рис. 7.5, б). Это связано с тем, что аморфная часть полимера также может находиться в разных физических (релаксационных) состояниях. В тех случаях, когда полимер не полностью закристаллизован, то выше T_c он деформируется практически как некристаллический полимер (например, поливинилхлорид).

Если некристаллический полимер является макросетчатым, то он характеризуется термомеханической кривой, показанной на рис. 7.5, в. Узлы сетки препятствуют относительному перемещению полимерных цепей и поэтому при высоких температурах вязкого течения не наступает. Температурная область высокоэластического состояния ограничивается у таких полимеров температурой химического разложения полимера. Такими свойствами обладают, в частности, полимерные материалы типа резин. Твердые полимеры в отличие от обычных твердых тел обладают важной особенностью — способностью при больших напряжениях подвергаться так называемым *вынужденно-эластическим деформациям*, что приводит к возникновению ориентированного состояния полимеров. Все химические волокна и пленки находятся в этом состоянии и обладают ярко выраженной анизотропией структуры и физико-механических свойств.

Влияние молекулярной массы полимера на температуру текучести. Низкомолекулярные полимергомологи аморфных поли-

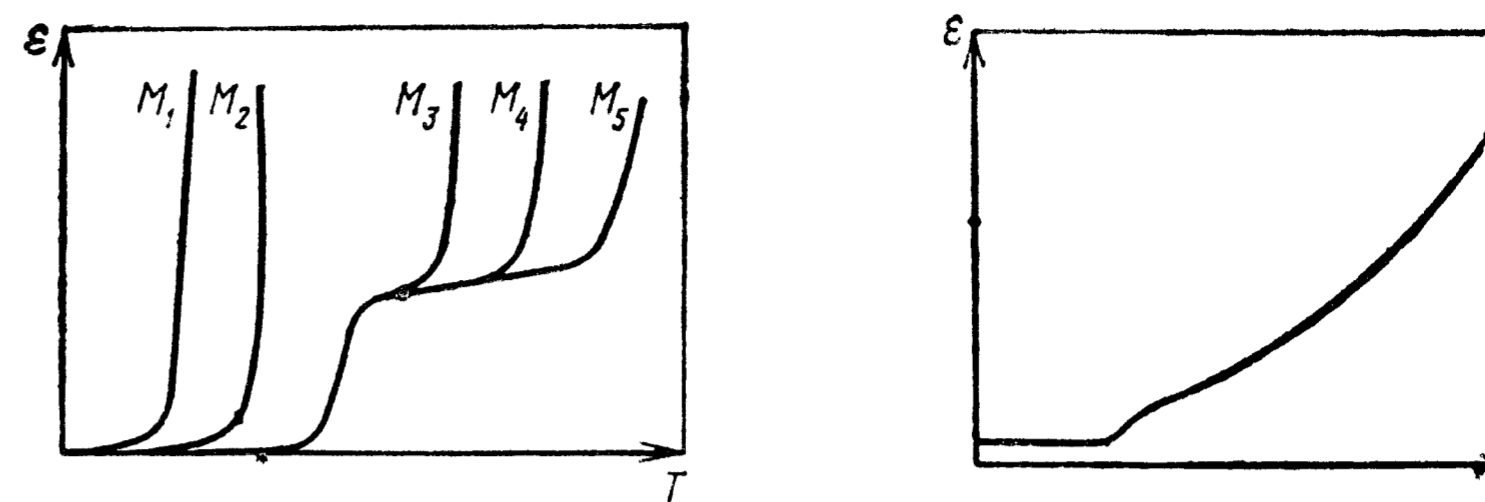


Рис. 7.6. Термомеханические кривые полимеров одного полимергомологического ряда ($M_5 > M_4 > M_3 > M_2 > M_1$)

Рис. 7.7. Термомеханическая кривая полидисперсного полимера

меров могут находиться только в двух физических состояниях: стеклообразном и жидком, их температуры стеклования и текучести совпадают. Переход из стеклообразного состояния в жидкое сопровождается резким возрастанием деформации. По мере увеличения молекулярной массы полимера (рис. 7.6) термомеханическая кривая смещается в сторону более высоких температур и T_c повышается. При некотором значении молекулярной массы температура перехода «расщепляется» на T_c и T_v , и на кривой появляются три участка. С дальнейшим увеличением молекулярной массы T_c остается постоянной, а T_v продолжает повышаться. Следовательно, разность $T_v - T_c$, характеризующая температурный интервал высокоэластичности, тем больше, чем больше молекулярная масса полимера. Значение молекулярной массы, начиная с которой температура перехода «расщепляется» на T_c и T_v , зависит от гибкости цепи: чем жестче цепь, тем выше молекулярная масса, соответствующая этой точке. Так, у полиизобутиленов участок высокоэластической деформации появляется уже при молекулярной массе, равной 1000, у полистирола — только при 40 000.

Высокомолекулярные полимеры с гибкими цепями характеризуются низкими значениями T_c и высокими T_v , т. е. широким температурным интервалом эластичности (от -70°C до 200°C). Высокомолекулярные полимеры с более жесткими цепями имеют высокие T_c и небольшой интервал эластичности (от 100 до 160°C). Полимеры, обладающие еще меньшей гибкостью цепи, имеют очень высокие значения T_c и разность $T_v - T_c$ у них настолько мала, что практически они не проявляют высокоэластических свойств даже при повышенных температурах. В этом случае часто говорят о размягчении полимера, т. е. о его переходе из стеклообразного состояния непосредственно в вязкотекучее.

Влияние полидисперсности и полярности полимеров на температуру текучести. Термомеханические кривые полимеров с высокой степенью полидисперсности имеют размытый характер

(рис. 7.7). Это объясняется тем, что фракции полимера с различными молекулярными массами переходят в вязкотекучее состояние при различных T_t . Полярность макромолекул также существенно влияет на T_t полимера. Взаимодействие между полярными цепями сильнее, чем между неполярными, и вязкость полярных полимеров выше по сравнению с неполярными. Поэтому для того, чтобы вызвать течение полярного полимера его необходимо нагреть до высокой температуры. Следовательно, с увеличением полярности полимера T_t повышается.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа 7.1. Определение температур стеклования и текучести полимера

Цель работы: получить термомеханические кривые (ТМК) полимера и определить температуры физических переходов полимера.

Образцы: пластины полимера толщиной 2—3 мм (по заданию преподавателя).

Приборы и принадлежности: установка для снятия термомеханических кривых ТМК — ПТА, штанцевый вырубной нож, вентилятор.

Порядок работы: 1) приготовление образцов полимеров; 2) снятие ТМК полимера; 3) определение температур физических переходов по полученной ТМК.

Методика работы. Для испытания вырубают с помощью штанцевого вырубного ножа цилиндрические образцы полимера диаметром 5—6 мм. Образцы должны быть очищены от заусенцев, их плоскости должны быть строго параллельны. (При испытании пленочных материалов для получения образца заданной толщины применяют набор соответствующих пакетов образцов).

Образец исследуемого полимера помещают в матрицу держателя образца и опускают на нее пуансон. Измерения проводят согласно инструкции к установке. Установку включают в сеть и проводят нагрев со скоростью 3 °С/мин. Запись ТМК для термопластов производят до температуры 200—220 °С, для реактопластов — до 250—300 °С. По достижении конечной температуры выключают обогрев, самопишущий прибор и установку отключают от сети. Печь охлаждают с помощью вентилятора.

На термомеханической кривой исследуемого полимера, записанной на диаграммной ленте, определяют температуры физических переходов полимера (T_c , T_t , $T_{пл}$). Температуры T_c и T_t определяют на ТМК как точки пересечения касательных к ветвям ТМК.

Задание. Проанализировать характер полученной термомеханической кривой и сопоставить найденные и справочные температуры физических переходов полимера.

Таблица 7.1. Форма записи результатов

№ п/п	Содержание ДОФ, масс. ч.	T_c , °С	T_t , °С

Работа 7.2. Оценка влияния пластификатора на температуры физических переходов поливинилхлорида

Цель работы: получить термомеханические кривые (ТМК) полимера и определить температуры физических переходов поливинилхлорида при различных содержаниях пластификаторов.

Образцы: пленка поливинилхлорида (ПВХ), пластифицированного различными количествами диоктилфталата (ДОФ); пленка ПВХ, пластифицированного дибутилфталатом (ДБФ), 3-нитродибутилфталатом (нитро-ДБФ) и диоктилфталатом.

Приборы и принадлежности: установка для снятия термомеханических кривых ТМК — ПТА, штанцевый вырубной нож, вентилятор.

Порядок работы: 1) приготовление образцов полимеров; 2) снятие ТМК полимера; 3) определение температур физических переходов по полученным ТМК.

Методика работы. Вариант 1. Из пленки полимера с помощью штанцевого ножа вырубают образцы для последующих испытаний. Снимают ТМК образцов ПВХ, пластифицированного различными количествами диоктилфталата: 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80 масс. ч. на 100 масс. ч. ПВХ по методике, описанной в работе 7.1. По ТМК определяют T_c и T_t . Полученные значения T_c и T_t вносят в табл. 7.1.

Вариант 2. Снимают ТМК образцов ПВХ, пластифицированного 40 масс. ч. ДБФ, нитро-ДБФ и ДОФ на 100 масс. ч. ПВХ, по методике, описанной в работе 7.1. По ТМК определяют T_c и T_t .

На основании полученных данных строят графики зависимости T_c и T_t от содержания ДОФ в ПВХ.

Задание. Сравнить полученные термомеханические кривые пластифицированного ПВХ и объяснить влияние пластификаторов на температуры физических переходов полимера.

Работа 7.3. Изучение морфологии полиэтилена в ориентированном и неориентированном состояниях

Цель работы: определить морфологию полимера, размеры структурных элементов и их пространственное расположение в зависимости от величины деформации образца.

Образцы и реактивы: полиэтилен низкой плотности (пластины толщиной 2 мм), 20%-й водный раствор желатина, 15%-й водный раствор роданида калия, кислород.

Приборы и принадлежности: электронный микроскоп УЭМВ-100В, установка для травления полимеров в линейном безэлектродном высокочастотном газовом разряде, вакуумный универсальный пост ВУП-2К, чашка Петри, скальпель, пинцет, разрывная машина РМ-250, отсчетная линейка, штанцевый вырубной нож.

Порядок работы: 1) приготовление образцов полимеров; 2) проведение электронно-микроскопических исследований; 3) определение размеров структурных элементов исследованных образцов.

Методика работы. Из пластин полимера вырубают штанцевым ножом четыре образца (по ГОСТ 16337—70), а затем подвергают растяжению на разрывной машине так, чтобы их относительные удлинения составили 50, 200, 400%, и до разрушения. Так как машина показывает абсолютное удлинение A , то его значение, соответствующее заданному относительному удлинению ϵ (в %), рассчитывают по формуле

$$A = \epsilon l_0 / 100,$$

где l_0 — исходная длина рабочей части образца, м.

Затем образцы подвергают деформации растяжения до получения необходимого значения A . Из исходного полиэтилена и деформированных участков образцов вырезают пластинки размером $(2,5 \times 10) \cdot 10^{-3}$ м.

Пластинки закрепляют на предметном стекле и подвергают травлению на установке линейного безэлектродного высокочастотного разряда согласно инструкции к установке (в качестве рабочего газа используют кислород). На обработанную поверхность напыляют углерод (угол отклонения 30°). Напыление проводят на вакуумном универсальном посту ВУП-2К согласно инструкции к установке.

Затем на поверхность полимера, на которую нанесен углерод, наносят желатин, и после его высыхания механически отделяют от образца вместе с репликой. Слой желатина с репликой помещают на поверхности 15%-го раствора роданида калия репликой вверх. После растворения желатина реплику осторожно промывают дистиллированной водой для удаления остатков желатина и солей, высушивают, закрепляют на медной сетке и монтируют в специальном патроне. Патрон с репликой устанавливают в камеру микроскопа. Работу на электронном микроскопе проводят согласно инструкции к прибору. Реплику просматривают при различных увеличениях (начиная с малых) для нахождения наиболее характерных участков. Изображение на экране микроскопа фиксируют на фотопластинках, которые проявляют и печатают обычным способом.

Обработка результатов. Размеры элементов структуры по микрофотографиям определяют с учетом фотоувеличения и увеличения микроскопа, при котором производилась съемка. Уве-

личение микроскопа U_3 создается увеличением объективной, промежуточной и проекционной линз и определяется выражением

$$U_3 = M_o M_n M_{пр},$$

где M_o — увеличение, создаваемое объективной линзой; M_n — увеличение, создаваемое промежуточной линзой; $M_{пр}$ — увеличение, создаваемое проекционной линзой.

Увеличение на микрофотографии равно

$$U = U_3 U_\phi,$$

где U_ϕ — увеличение при изготовлении микрофотографий.

Истинный размер D структурного элемента, полученного на микрофотографии, находят по формуле

$$D = \Delta / U,$$

где Δ — размер элемента структуры на микрофотографии.

Используя метод отклонения, можно определить глубину структурного элемента h по длине тени l и углу отклонения γ :

$$h = l \operatorname{tg} \gamma.$$

Сопоставлением h с масштабом микрофотографии находят истинный размер глубины структурного элемента.

Для расчета размера сферолитов измеряют диаметры не менее десяти сферолитов и полученные значения усредняют. При более точной постановке задачи определяют размеры 150—200 сферолитов и рассчитывают среднечисловой и среднемассовый диаметры сферолита и коэффициент полидисперсности.

По полученным микрофотографиям определяют тип структурно-морфологической организации полимера и отмечают характер изменения морфологии полимера в процессе деформирования образца.

Задание. Объяснить процессы, происходящие в полимерах под влиянием внешнего силового поля, и оценить пространственное положение структурных элементов относительно внешнего силового поля.

Работа 7.4. Изучение морфологии полимеров и их физико-механических свойств в различных условиях кристаллизации

Цель работы: определить морфологию полимеров и размеры структурных образований в зависимости от условий кристаллизации.

Образцы и реактивы: полиэтилен низкой плотности, полиамид 6,6; изотактический полистирол (по заданию преподавателя), 20%-й водный раствор желатина (15%-й водный раствор роданида калия).

Приборы и принадлежности: электронный микроскоп УЭМВ-100В, установка для травления в линейном безэлектродном высокочастотном газовом разряде, вакуумный универсальный пост ВУП-2К, чашки Петри, скальпель, пинцет, форма для нагревания и охлаждения полимера, термошкаф, отсчетная линейка, разрывная машина РМ-250.

Порядок работы: 1) приготовление образцов полимеров; 2) проведение электронно-микроскопических исследований полимеров; 3) проведение физико-механических испытаний образцов.

Методика работы. Полимер для испытания помещают в форму с подпружинивающим элементом и устанавливают в термошкаф. Затем нагревают его до температуры, на 50°C превышающей его температуру плавления, и охлаждают со скоростью $25\text{--}30^\circ\text{C}/\text{мин}$. Аналогичным образом готовят образцы при скоростях охлаждения $7\text{--}10$ и $1\text{--}2^\circ\text{C}/\text{мин}$. Из приготовленных образцов скальпелем вырезают пластинки размером $(2,5 \times 10) \cdot 10^{-3}$ м, укрепляют их на предметном стекле и протравливают на установке для травления в линейном безэлектродном высокочастотном газовом разряде в соответствии с инструкцией. С подготовленной поверхности снимают реплики, как описано в работе 7.3. Реплики просматривают в электронном микроскопе. Просмотр начинают с малых увеличений и при обнаружении характерных участков увеличение повышают и изображение фиксируют на фотопластинках, с которых делают микрофотографии.

Из образцов, полученных при разных скоростях охлаждения, вырезают двухсторонние лопатки (по ГОСТ 16337—70) и испытывают их на растяжение на разрывной машине РМ-250. Измеряют разрушающее напряжение и относительное удлинение при разрыве.

Разрушающее напряжение σ (в Па) определяют по формуле

$$\sigma = P/(ab),$$

где P — нагрузка, при которой происходит разрыв образца, Н; a , b — начальная ширина и толщина рабочей части образца.

Относительное удлинение при разрыве ε (в %) находят по формуле

$$\varepsilon = (A/l_0) \cdot 100,$$

где A — абсолютное удлинение образца при его разрушении, м; l_0 — начальная длина рабочей части образца, м.

Полученные данные вносят в табл. 7.2.

По микрофотографиям определяют увеличение (масштаб) по методике, описанной в работе 7.3, и определяют размеры структурных элементов для каждого полимера. Затем сравнивают структурно-морфологическую организацию полимера при различных скоростях охлаждения.

Таблица 7.2. Форма записи результатов

№ п/п	Размеры рабочей части образца, м			P, Н	A, м	σ , Па	ε , %
	ширина	толщина	длина				

Задание. Проанализировать изменение свойств полимера при растяжении в зависимости от скорости охлаждения.

Работа 7.5. Изучение морфологии полиэтилена в ориентированном состоянии

Цель работы: определить морфологию ориентированного полимера и пространственное положение структурных элементов; установить взаимосвязь между морфологией ориентированного полимера и его физико-механическими характеристиками.

Образцы и реактивы: полиэтилен низкой плотности (пластины толщиной 3 мм), 20%-й водный раствор желатина, 15%-й водный раствор роданида калия.

Оборудование и принадлежности: электронный микроскоп УЭМВ-100В, установка для травления полимеров в линейном безэлектродном высокочастотном газовом разряде, вакуумный универсальный пост ВУП-2К, чашки Петри, скальпель, пинцет, деформационная машина с термокамерой, разрывная машина РМ-250, штанцевый нож.

Порядок работы: 1) приготовление образцов полимеров; 2) проведение электронно-микроскопических исследований полимеров; 3) проведение физико-механических испытаний образцов.

Методика работы. Пластины полиэтилена низкой плотности размером $(150 \times 100 \times 3) \cdot 10^{-3}$ м равномерно деформируют по наибольшему размеру в 2,5 раза с помощью специальной деформационной машины с термокамерой при температуре 50°C и быстро охлаждают в этих условиях воздухом.

Из подготовленных образцов вырезают скальпелем пластинки размером $(2,5 \times 10) \cdot 10^{-3}$ м вдоль направления деформации, перпендикулярно и под углом 45° к нему. Пластинки закрепляют на предметном стекле в строго фиксированном положении и подвергают травлению на установке для травления в соответствии с инструкцией. Затем на подготовленную поверхность напыляют углеродную реплику (направление напыления строго фиксировано и одинаково для всех образцов). Реплики снимают, как описано в работе 7.3, и просматривают в электронном микроскопе сначала при малых увеличениях, а после нахождения характерных участков при больших увеличениях.

Изображение фиксируют на фотопластинки и с них изготавливают микрофотографии. По полученным микрофотографиям определяют увеличение (масштаб) по методике, описанной в работе 7.3, и сравнивают структурно-морфологическую организацию полимера, ориентированного вдоль, перпендикулярно и под углом 45° к направлению деформации.

Параллельно с этим из деформированных образцов вырезают по пять лопаток (по ГОСТ 16337—70) в направлении деформации и перпендикулярно ему. Лопатки испытывают на растяжение. Рассчитывают значения разрушающего напряжения при растяжении и относительного удлинения при разрыве (см. работу 7.3).

Задание. Сравнить структурно-морфологическую организацию полимера с его физико-механическими свойствами и объяснить почему повышается прочность вдоль направления деформации и снижается в поперечном направлении.

Работа 7.6. Определение размера надмолекулярных образований полимера в растворе

Цель работы: определить размер и концентрацию надмолекулярных образований полимера в растворе.

Образцы и реактивы: 5%-й водный раствор поливинилового спирта, 5%-й раствор суспензионного поливинилхлорида в диметилформамиде, 10%-й раствор полиамида 6,6 в 80%-м этиловом спирте, дистиллированная вода, диметилформамид, 80%-й этиловый спирт.

Приборы и принадлежности: калориметр-нефелометр ФЭКН-57, набор светофильтров, фильтр Шотта № 2, колба плоскодонная емкостью 100 см³.

Порядок работы: 1) снятие спектров мутности растворов полимеров; 2) расчет параметров надмолекулярных структур полимера в растворе.

Методика работы. Полученный для работы раствор полимера фильтруют через фильтр Шотта № 2 и измеряют спектр мутности $\tau(\lambda)$ на калориметре-нефелометре ФЭКН-57 при комнатной температуре при соответствующих диапазонах длин волн: для раствора поливинилового спирта — 0,4—0,6 мкм, для раствора поливинилхлорида — 0,7—1,1 мкм, для раствора полиамида 6,6 — 0,3—0,6 мкм (при подборе соответствующих светофильтров). Работа на калориметре проводится согласно инструкции. В кювету сравнения наливают соответствующий растворитель. Рабочую длину кюветы варьируют от 0,5 до 5,0 см в зависимости от уровня мутности раствора.

Обработка результатов. Мутность τ , или оптическая плотность D , находится в степенной зависимости от длины волны света λ : $\tau \sim \lambda^{-n}$.

Для расчета параметров надмолекулярных структур используют зависимость оптической плотности раствора от длины вол-

Таблица 7.3. Показатели преломления полимера μ и растворителя μ_0

Полимер	μ	Растворитель	μ_0	m
Поливиниловый спирт	—	Вода	—	1,12
Поливинилхлорид	1,5	Диметилформамид	1,42	1,05
Полиамид 6.6	1,53	Этиловый спирт, 80%-й	1,35	1,13

ны. Эта зависимость $\lg D - \lg \lambda$ в используемом диапазоне длин волн должна представлять собой прямую линию. Искривление прямой $\lg D - \lg \lambda$ указывает на границу λ , за которой нельзя использовать эту зависимость для расчета размеров надмолекулярных образований. Наклон прямой $\lg D - \lg \lambda$ является функцией размеров частиц, диспергированных в жидкости:

$$n = -\Delta \lg D / \Delta \lg \lambda.$$

После построения $\lg D - \lg \lambda$ находят n и далее по графику $n = n(\alpha, m)$ (см. Приложение к инструкции по работе с прибором) определяют относительный диаметр α при относительном показателе преломления m (табл. 7.3).

Среднемассовый радиус частицы \bar{r}_w вычисляют по формуле

$$\bar{r}_w = \alpha \lambda_{cp} / 2\pi,$$

где λ_{cp} — среднее значение из используемого диапазона длин волн, деленное на μ_0 .

Число надмолекулярных образований в 1 см³ раствора рассчитывают по формуле

$$N = \tau / R,$$

где N — число частиц, см⁻³; τ — мутность раствора, см⁻¹; R — оптическое сечение частиц, см², которое находят по таблице (см. инструкцию по работе с калориметром).

Значение R корректируют на отличие показателя преломления растворителя μ_0 от показателя преломления воды с помощью соотношения $R' = 5,9672 \cdot 10^{-8} \cdot R (\lambda_0 / \mu_0)$, где λ_0 — стандартная длина волны, равная 0,546 мкм.

Мутность раствора τ рассчитывают из соотношения

$$\tau = 2,3 / (l D_\tau),$$

где l — длина кюветы; D — оптическая плотность раствора, определяемая интерполяцией при $\lambda_0 = 0,546$.

Общая объемная концентрация Φ частиц в 1 см³ раствора равна

$$\Phi = \frac{4}{3} \pi \bar{r}_w^{-3} N.$$

Таблица 7.4. Форма записи результатов

№ п/п	Раствор полимера	\bar{r}_w , мкм	$N \cdot 10^{-7}$, см ⁻³	$\Phi \cdot 10^6$, $\frac{\text{см}^3/(\text{мм} \cdot \text{ч})}{\text{см}^3 \text{ раствора}}$

Полученные данные вносят в табл. 7.4.

Задание. Охарактеризовать надмолекулярную структуру полимера в растворе.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что понимают под надмолекулярной структурой полимеров?
2. Охарактеризуйте основные типы кристаллических структур полимеров.
3. Каковы современные представления о надмолекулярной структуре аморфных полимеров?
4. Назовите основные методы исследования структуры полимеров.
5. Назовите физические состояния аморфных линейных полимеров.
6. Дайте характеристику стеклообразного состояния полимеров.
7. Дайте определение температуре стеклования полимера и объясните ее зависимость от полярности и гибкости макромолекул.
8. Охарактеризуйте особенности высокоэластического состояния полимеров.
9. Поясните механизм высокоэластичности полимеров.
10. Охарактеризуйте особенности вязкотекучего состояния полимеров.
11. Дайте определение температуре текучести полимера и объясните ее зависимость от полярности, молекулярной массы и полидисперсности макромолекул.
12. Дайте определение температурам кристаллизации и плавления кристаллического полимера.
13. Охарактеризуйте особенности кристаллического состояния полимеров.
14. В чем сущность термомеханического метода исследования полимеров?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Тагер А. А. Физикохимия полимеров. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1978. С. 74—127.

Кулезнев В. Н., Шершнев В. А. Химия и физика полимеров. М.: Высшая школа, 1988. С. 91—105.

Практикум по высокомолекулярным соединениям/Под ред. В. А. Кабанова. М.: Химия, 1985. С. 167—190.

Тейтельбаум Б. Я. Термомеханический анализ полимеров. М.: Наука, 1979. 234 с.

ГЛАВА 8

ДЕФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Способность к большим обратимым деформациям является характерным свойством полимерных материалов. Это свойство характеризует внутреннюю реакцию полимера на внешнее воздействие, выражающуюся в деформации — изменении формы полимерного образца. В зависимости от видов воздействия на полимерный образец различают деформации растяжения, сжатия, изгиба, сдвига, кручения, всестороннего сжатия и др. Наиболее важным деформационным свойством полимеров является зависимость деформации ϵ от величины прилагаемого напряжения σ — так называемая диаграмма напряжение — деформация. Такие диаграммы снимают на разрывных машинах и динамометрах.

Вид диаграмм $\epsilon = f(\sigma)$ определяется главным образом фазовым и физическим состояниями полимера. Рассмотрим деформационные свойства аморфных и кристаллических полимеров.

ДЕФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Линейные аморфные полимеры в зависимости от температуры могут находиться в трех физических состояниях: стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем. Типичные диаграммы $\epsilon = f(\sigma)$ для аморфных полимеров приведены на рис. 8.1.

В стеклообразном состоянии полимеры способны развивать незначительные деформации под действием небольших напряжений (рис. 8.1, кривые 1 и 2).

Начальный участок зависимости $\epsilon = f(\sigma)$ для любого полимера, являющийся прямой линией, соответствует *упругой деформации*, которая невелика по величине и формально подчиняется закону Гука:

$$\sigma = E\epsilon, \quad (8.1)$$

где σ — удельная нагрузка на образец; ϵ — относительная деформация; E — модуль упругости.

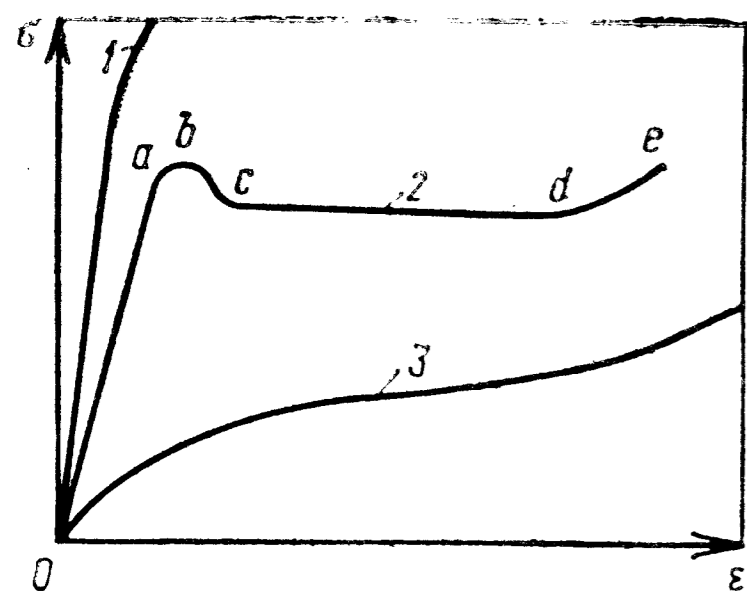


Рис. 8.1. Кривые растяжения аморфных полимеров:

1 — жесткие хрупкие полимеры при температуре ниже температуры хрупкости; 2 — жесткие пластичные аморфные полимеры в интервале от температуры хрупкости до температуры стеклования; 3 — эластичные аморфные полимеры в высокоэластическом состоянии

Модуль упругости характеризует устойчивость материала к деформации под действием внешних нагрузок. Упругая деформация невелика и полностью обратима. Она обусловлена изменением расстояний между атомами вещества. При этом работа внешних деформирующих сил расходуется на преодоление внутренних сил взаимодействия, т. е. упругая деформация полимеров носит энергетический характер.

Ниже температуры хрупкости $T_{хр}$ стеклообразного полимера, когда гибкость цепи очень низка, полимер способен развивать только упругую деформацию, как и низкомолекулярные твердые тела (рис. 8.1, кривая 1). Дальнейшее деформирование образца полимера, находящегося в таком состоянии, приводит к его разрушению. Таким образом, ниже $T_{хр}$ полимер не обладает преимуществами по сравнению с низкомолекулярными твердыми веществами. Нагрузка на единицу поперечного сечения образца, при которой наступает его разрушение в процессе деформирования, называется *разрушающим напряжением* σ_r . В зависимости от вида деформации различают разрушающее напряжение при растяжении, сжатии, изгибе и др.

В стеклообразном состоянии для полимеров характерны лишь малые деформации при небольших напряжениях. Однако в отличие от низкомолекулярных веществ полимеры, находящиеся в стеклообразном состоянии, под действием больших усилий способны развивать при определенных условиях значительные деформации (до нескольких сотен процентов). Способность стеклообразных полимеров развивать большие деформации называют *вынужденной эластичностью*, а деформацию — *вынужденно-эластической*. Вынужденно-эластическая деформация развивается в температурном интервале между $T_{хр}$ и температурой стеклования полимера T_c .

Типичная зависимость $\epsilon = f(\sigma)$ для стеклообразного полимера при температуре выше $T_{хр}$ приведена на рис. 8.1 (кривая 2). В начальный момент развития вынужденно-эластической деформации в образце образуется участок со значительно уменьшенным поперечным сечением (шейка), который по мере развития деформации увеличивается в размерах. Образованию «шейки»

на кривой $\epsilon = f(\sigma)$ соответствует скачок $a-b-c$. Напряжение, отнесенное к единице поперечного сечения образца, при котором начинает развиваться вынужденно-эластическая деформация называют *пределом текучести* σ_r . Вынужденная эластичность обусловлена изменением конформации макромолекул. Под действием внешних нагрузок макромолекулы разворачиваются и величина деформации возрастает. В данном случае проявляется кинетическая гибкость цепи. Следовательно, вынужденно-эластическая деформация носит кинетический характер. Для того чтобы заставить цепи выпрямиться необходимы значительные напряжения. После прекращения действия нагрузки при температуре ниже T_c вынужденно-эластическая деформация не снимается, а при температурах выше T_c , когда полимер переходит в высокоэластическое состояние, образец полностью восстанавливает свои размеры и поэтому такая деформация носит обратимый характер. Вынужденно-эластической деформации на кривой $\epsilon = f(\sigma)$ соответствует горизонтальный участок $c-d$, характеризующийся большими деформациями при постоянном приложенном напряжении.

В высокоэластическом состоянии полимер развивает очень большие обратимые деформации под действием небольших приложенных напряжений. Полимеры, находящиеся в высокоэластическом состоянии, называются *каучуками*, или *эластомерами*. Сущность высокоэластичности состоит в распрямлении свернутых гибких цепей под влиянием приложенных нагрузок и возвращении цепей к первоначальной форме после снятия нагрузки. Высокоэластичность, как и вынужденная эластичность, имеет кинетический характер и она обусловлена подвижностью макромолекул, которая в высокоэластическом состоянии несравненно выше, чем в стеклообразном. В результате в высокоэластическом состоянии большие деформации развиваются при малых напряжениях, а в стеклообразном — при значительно больших напряжениях. После снятия нагрузки усилие, возникающее из-за стремления макромолекул принять равновесное свернутое состояние, возвращает эластомер в исходное состояние, а застеклованный полимер остается в деформированном состоянии. Типичная кривая $\epsilon = f(\sigma)$ для эластомеров приведена на рис. 8.1 (кривая 3).

Общая деформация полимера складывается из упругой деформации $\epsilon_{упр}$, высокоэластической деформации $\epsilon_{вэл}$ и деформации течения $\epsilon_{теч}$.

$$\epsilon = \epsilon_{упр} + \epsilon_{вэл} + \epsilon_{теч} \quad (8.2)$$

Течение — это необратимое перемещение макромолекул относительно друг друга под действием внешнего приложенного усилия. Оно определяется межмолекулярным трением и поэтому в низкомолекулярных жидкостях и газах течение осуществляет-

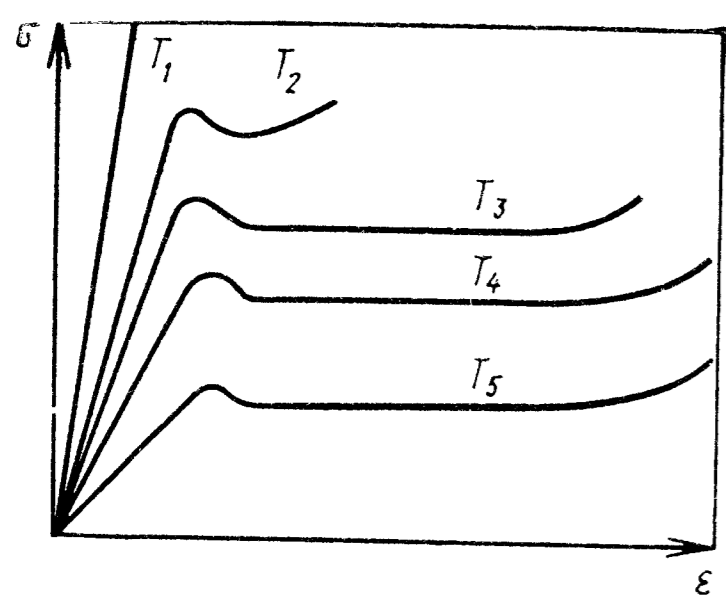


Рис. 8.2. Кривые растяжения кристаллического полимера при различных температурах ($T_1 < T_2 < T_3 < T_4 < T_5$)

ся легко, а в полимерах оно существенно затруднено из-за большой длины макромолекул и вследствие этого больших межмолекулярных взаимодействий. Вследствие наличия течения при деформировании полимеров пол-

ного восстановления размеров образца после снятия нагрузки не происходит. Разность между размерами образца до и после нагрузки называется *остаточной деформацией*.

Течение является нежелательным процессом для полимеров, эксплуатирующихся в высокоэластическом или стеклообразном состоянии. Поскольку течение происходит в результате движения макромолекул относительно друг друга, то связывание макромолекул эластомеров между собой редкими поперечными химическими связями (сшивка, вулканизация) приводит к значительному снижению остаточного удлинения (резины). Однако при большой густоте сетки макромолекулы теряют подвижность и полимер утрачивает эластичность и становится твердым (эбонит). С повышением температуры энергия взаимодействия между макромолекулами уменьшается и возрастает $\epsilon_{\text{теч}}$, поэтому $\epsilon_{\text{теч}}$ довольно велика при температурах, соответствующих вязкотекучему состоянию полимеров.

В *вязкотекучем состоянии* для полимеров наибольший вклад в общую деформацию вносит деформация течения, но при этом проявляется также способность полимеров к высокоэластическим деформациям. Высокоэластичностью расплавов полимеров объясняется эффект разбухания струи, выдавливаемой из отверстия. Долей упругой составляющей в общей деформации полимера в текучем состоянии практически можно пренебречь.

ДЕФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Кристаллические полимеры под действием приложенных напряжений способны развивать значительные деформации (до нескольких сотен процентов). Характерные кривые $\epsilon = f(\sigma)$ для кристаллических полимеров приведены на рис. 8.2. Помимо упругой деформации кристаллические полимеры при больших нагрузках проявляют вынужденно-эластическую деформацию.

Деформация кристаллических полимеров сопровождается не только выпрямлением свернутых цепей макромолекул в аморфных областях, но и ориентацией кристаллитов и частичной их

рекристаллизацией. В зависимости от природы кристаллического полимера процессы ориентации кристаллитов и рекристаллизации могут протекать различно. Часто наблюдается преобразование кристаллитов в фибриллярные надмолекулярные структуры.

Вследствие ориентации макромолекул их свойства в различных направлениях относительно направления ориентации существенно различаются, т. е. наблюдается анизотропия свойств. Анизотропия свойств также проявляется и в деформированных стеклообразных полимерах.

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ДЕФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Значительное влияние на деформационные свойства полимеров оказывают химическое строение и характеристики макромолекул (молекулярная масса и ММР, гибкость цепей, наличие разветвлений и сшивок, регулярность строения и др.), а также надмолекулярная структура полимеров. Молекулярная масса полимеров существенно влияет на $T_{\text{хр}}$, T_c и T_T полимеров и поэтому варьированием молекулярной массы можно изменять температурные интервалы реализации полимерами различных физических состояний, т. е. изменять температурные области эксплуатации и переработки полимеров. Повышение молекулярной массы полимеров расширяет температурную область высокоэластического и вынужденно-эластического состояний вследствие снижения их $T_{\text{хр}}$ и повышения $T_{\text{пл}}$. Высокоэластическая и вынужденно-эластическая деформация наступают лишь по достижении определенной критической молекулярной массы, при которой цепи способны проявлять достаточно высокую кинетическую гибкость и макромолекулы вследствие их большой длины сильно взаимодействуют друг с другом. При увеличении молекулярной массы до некоторого предела относительная деформация сначала возрастает, а затем практически не изменяется.

Деформационные свойства полимеров зависят также от кинетической гибкости макромолекул. Гибкость макромолекул определяется не только их химическим строением, но и существенно зависит от температуры. С повышением температуры понижается модуль упругости, разрушающее напряжение и предел текучести, а относительное удлинение возрастает (за исключением области температур, близких к температуре текучести или плавления полимеров) (см. рис. 8.2).

Гибкость макромолекул зависит также и от плотности упаковки макромолекул. Рыхлая упаковка облегчает изменение конформации макромолекул и способствует проявлению вынужденной эластичности у стеклообразных аморфных полимеров. Плотность упаковки макромолекул в значительной степени за-

висит от степени разветвленности макромолекул, Увеличение степени разветвленности до некоторого предела облегчает протекание процесса вынужденной эластичности, но, как правило, отрицательно сказывается на величине полного относительного удлинения. Плотность упаковки кристаллических полимеров в основном определяется степенью кристалличности. Уменьшение степени кристалличности способствует проявлению вынужденной эластичности. Деформационные свойства кристаллических полимеров зависят также от влияния структуры кристаллических образований. Уменьшение размеров надмолекулярных кристаллических образований в полимере облегчает процесс вынужденной эластичности. Однако следует отметить, что ни степень кристалличности, ни размер кристаллических образований практически не влияют на максимально достижимое относительное удлинение, они лишь упрощают или ужесточают требования к условиям ее достижения.

Деформационные свойства полимеров зависят от их структуры, которая в свою очередь определяется методом переработки (из раствора, расплава) и условиями изготовления изделий из полимеров (температурно-временной режим, давление и др.). Поэтому к условиям формования образцов предъявляются вполне определенные требования.

Все полимерные материалы при длительном воздействии внешних сил разрушаются при напряжениях, которые значительно меньше напряжений, возникающих при быстром воздействии силы. Это означает, что сопротивление разрыву зависит от времени действия силы. Время от момента приложения силы до момента разрыва образца называется *долговечностью* материала. Зависимость логарифма долговечности от приложенного напряжения для различных материалов выражается прямой линией. Увеличение нагрузки приводит к уменьшению долговечности. Таким образом, σ_p — это удельная нагрузка на материал, при которой его долговечность близка к нулю.

Одной из особенностей поведения полимеров при деформировании является релаксационный характер реакции полимера на механическое воздействие, выражающийся в зависимости деформаций и напряжений от скорости (частоты) воздействия. Если скорость деформации очень высока (удар), то развития вынужденно-эластической деформации не происходит, сравнительно невелика и деформация эластомера. При очень малых скоростях деформирования вынужденно-эластическая деформация проявляется даже у жесткоцепных полимеров. Это обусловлено неравновесным характером процесса деформации. Выведенные действием нагрузки из равновесного состояния макромолекулы стремятся вернуться в это состояние, для чего необходимо время, которое определяется подвижностью макромолекул. С возрастанием скорости деформации увеличивается уда-

ленность макромолекул от равновесного состояния. При этом затрудняются их дальнейшие конформационные превращения под действием внешних сил, а следовательно, осложняется процесс деформации.

Таким образом, деформационные свойства одного и того же полимера зависят от целого ряда факторов: предыстории, температуры испытаний, скорости приложения деформации, продолжительности воздействия нагрузки и др. Следовательно, деформационная характеристика полимера — величина весьма относительная, зависящая от многих факторов. Условия изготовления образцов, их кондиционирования и проведения эксперимента оговариваются в ГОСТ или в ТУ на данный полимер или в ГОСТ на данное испытание.

Большое число факторов, влияющих на деформационные свойства полимеров, а также несовершенство измерительной техники вызывает естественный разброс результатов измерений. Поэтому на практике испытания проводят несколько раз и за окончательный результат принимают среднее арифметическое значение определяемого показателя.

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Установление равновесного состояния в системе происходит во времени. Это время называется *временем релаксации*. *Релаксация* — это процесс установления статистического равновесного состояния в системе. На практике о времени релаксации судят по тому, с какой скоростью макроскопические величины, характеризующие состояние системы (σ , ϵ , E и др.), приближаются к своим равновесным значениям. Например, время релаксации можно оценивать по времени достижения максимальной деформации образцом под действием постоянной нагрузки или по времени снятия напряженности в образце, подвергнутому деформации — *релаксации напряжения*.

Характерной особенностью полимеров является наличие двух типов структурных элементов — звеньев и цепей. Эти структурные элементы существенно различаются своими размерами и подвижностью, а следовательно, и временем достижения равновесного состояния. Поэтому полимеры обладают целым набором или спектром времен релаксации, соответствующих временам перегруппировки звеньев цепи, участков цепи, а также надмолекулярных структур. Полимерные цепи вследствие их больших размеров имеют малую подвижность и очень большие времена релаксации (иногда годы), тогда как звенья цепи характеризуются большей подвижностью и малыми временами релаксации (10^{-4} — 10^{-6} с), что на четыре — шесть порядков больше времен релаксации низкомолекулярных жидкостей.

Время релаксации τ для любых систем можно выразить через энергию активации релаксационного процесса ΔU :

$$\tau = \tau_0 e^{\Delta U/RT}, \quad (8.3)$$

где τ_0 — период колебания ($1 \cdot 10^{-13}$ с); R — газовая постоянная; T — температура.

Ю. С. Лазуркиным и А. П. Александровым было показано, что τ зависит от приложенного к образцу внешнего напряжения:

$$\tau = \tau_0 \exp \left[\frac{\Delta U - \frac{1}{2} a \sigma}{RT} \right] \quad (8.4)$$

(a — постоянная).

ПРИНЦИП ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННОЙ СУПЕРПОЗИЦИИ

При повышении температуры увеличивается подвижность макромолекул и уменьшается время их релаксации. Поэтому очень длительный релаксационный процесс можно провести за сравнительно короткое время, если повысить температуру. Из этого следует, что влияние временного фактора и температуры на свойства вязкоупругих материалов, находящихся под действием напряжений, эквивалентно. Эта закономерность получила название *принципа температурно-временной суперпозиции*. Используя этот принцип можно осуществлять экстраполяцию от малых к большим временам релаксации, что сокращает время эксперимента. Экстраполяция сводится к тому, что экспериментальные кривые релаксации, полученные при различных температурах (рис. 8.3), сдвигают горизонтально переносом их вдоль оси логарифма времени на некоторую величину $\lg a_T$ до получения единой обобщенной кривой.

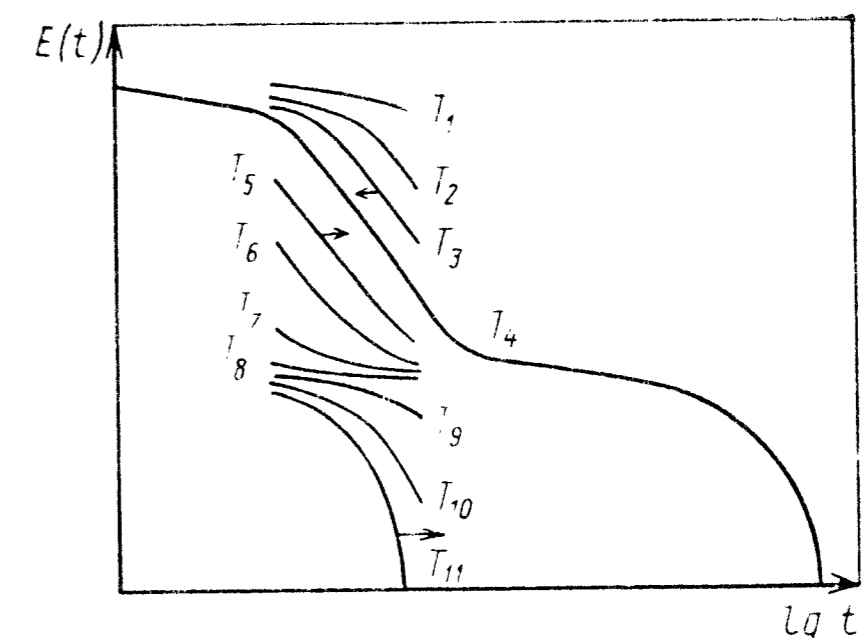
Температурные зависимости всех механических и электрических свойств аморфных полимеров выше T_g могут быть описаны одной функцией a_T , которая представляет собой отношение значения времени релаксации при температуре T к значению времени релаксации при температуре T_0 , принятой за стандартную. Для каждого полимера можно выбрать свою T_0 и выразить a_T как функцию разности $T - T_0$, причем для многих аморфных полимеров эта зависимость подобна и может быть выражена уравнением

$$\lg a_T = - \frac{C_1(T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)} \quad (8.5)$$

(C_1 и C_2 — эмпирические константы).

Уравнение (8.5) получило название уравнения ВЛФ (Вильямса — Лэндела — Ферри). На основании уравнения ВЛФ мож-

Рис. 8.3. Обобщенная кривая релаксации напряжений полимера ($T_1 < T_2 < T_3 < \dots < T_{10} < T_{11}$)



но определить время релаксации практически любой механической и электрической величины данного полимера при любой температуре выше его T_g .

Использование принципа температурно-временной суперпозиции позволяет прогнозировать изменение деформационных свойств полимеров на длительные сроки (годы) по данным непродолжительного эксперимента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа 8.1. Определение деформационных свойств полимеров при растяжении

Цель работы: получить кривые напряжение — деформация и определить деформационно-прочностные характеристики аморфных и кристаллических полимеров.

Образцы: полиэтилен, полистирол, полиэтилентерефталат, полиизобутилен (квадратные пластины со стороной 100 мм и толщиной $1 \pm 0,1$ мм); образцы изготавливаются в соответствии с ГОСТ 12019—66.

Приборы и принадлежности: разрывная машина типа 200 IP-0,5, штанцевый вырубной нож, механический пресс, шаблон с ценой деления 20 мм, толщиномер.

Методика работы. Перед проведением испытаний образцы кондиционируют по ГОСТ 12423—66. При помощи механического пресса штанцевым вырубным ножом вырезают из каждого полимера пять образцов в виде лопаток в соответствии с ГОСТ 11262—80. Образцы нумеруют и измеряют толщину и ширину рабочей части лопаток с помощью толщиномера с точностью 0,1 мм. Затем рассчитывают площадь поперечного сечения S . На рабочей части лопаток при помощи шаблона и карандаша наносят две риски на расстоянии 20 мм (l_0). Образцы зажимают в зажимах разрывной машины и испытывают согласно инструкции к разрывной машине и при соблюдении требований ГОСТ 11262—80. Испытания проводят при скорости перемещения подвижного зажима машины 50 мм/мин. При этом на диаграммной ленте производится запись изменения деформации образца в зависимости от нагрузки. По шкале силомера фиксируют значения нагрузок при вынужденно-эластической деформации P_T и при разрыве образца P_R .

Таблица 8.1. Формы записи результатов

№ п/п	Образец	S, мм ²	l _p , см	P _T , кг	P _p , кг	δ _T , МПа	δ _p , МПа	ε _p , %	E, МПа

При помощи ручного следящего устройства машины фиксируют расстояние между рисками на рабочей части лопатки при разрыве образца l_p. Результаты испытаний вносят в табл. 8.1.

Обработка результатов. На основании полученных данных для всех образцов рассчитывают:

разрушающее напряжение при растяжении

$$\sigma_p = P_p / S,$$

предел текучести при растяжении

$$\sigma_1 = P_1 / S,$$

относительное удлинение при разрыве

$$\varepsilon_p = \frac{l_p - l_0}{l_0} \cdot 100.$$

Записанную на диаграммной ленте кривую представляют в координатах σ—ε, проградуировав оси σ и ε.

Используя полученную диаграмму напряжение — деформация рассчитывают начальный модуль упругости в соответствии с ГОСТ 9550—81:

$$E = \frac{(\sigma_2 - \sigma_1)}{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)} \cdot 100,$$

где σ₁, σ₂ — нагрузки, соответствующие 3 и 10% от σ_p; ε₁, ε₂ — относительные деформации, соответствующие нагрузкам σ₁ и σ₂.

Полученные данные вносят в табл. 8.1. За окончательный результат принимают среднеарифметические значения ε_p, σ_p, σ_T и E, полученные в пяти измерениях, разброс данных оценивают по стандартным отклонениям отдельных значений в соответствии с ГОСТ 14359—70.

Задание. Сопоставить найденные и справочные деформационно-прочностные характеристики исследованных полимеров.

Работа 8.2. Оценка влияния скорости деформации полимеров на их деформационные свойства при растяжении

Цель работы: получить кривые напряжение — деформация для аморфного и кристаллического полимеров при различных скоростях деформации и оценить деформационно-прочностные свойства полимеров.

Образцы: полиэтилен низкого давления марки 277-69, полистирол марки УПМ-0612л (в виде квадратных пластин со стороной 100 мм и толщиной 1±0,1 мм).

Приборы и принадлежности: разрывная машина типа 200 IP-0,5, штанцевый вырубной нож, механический пресс, шаблон с ценой деления 20 мм, толщиномер.

Методика работы аналогична методике, описанной в работе 8.1. Из каждого полимера вырезают по 20 лопаточек и проводят испытание при скоростях перемещения подвижного зажима машины 1, 10, 100 и 500 мм/мин. При каждой скорости испытывают по пять одинаковых образцов.

Обработку результатов см. в работе 8.1.

Задание. Сравнить полученные деформационно-прочностные характеристики аморфных и кристаллических полимеров при различных скоростях деформации и объяснить наблюдаемые различия.

Работа 8.3. Оценка влияния температуры на деформационные свойства аморфных и кристаллических полимеров

Цель работы: получить кривые напряжение — деформация для аморфного и кристаллического полимеров и определить их деформационно-прочностные свойства.

Образцы: кристаллический полиэтилен низкого давления марки 277—69, аморфный полистирол марки УПМ-0612л (пластины со стороной 100 мм и толщиной 1±0,1 мм).

Приборы и принадлежности: разрывная машина с термокамерой типа МР 500Т-2, толщиномер, штанцевый вырубной нож в виде лопатки, механический пресс, шаблон с ценой деления 20 мм (l₀).

Методика работы аналогична описанной в работе 8.1. Перед испытанием образцы в течение 20 мин термостатируют в термощкафу. Испытание проводят при 20, 40, 80, 100, 120, 160 °С.

Обработку результатов см. в работе 8.1.

Задание. Сопоставить полученные деформационно-прочностные характеристики аморфного и кристаллического полимеров при различных температурах и объяснить наблюдаемые различия.

Работа 8.4. Определение релаксационных свойств аморфных полимеров

Цель работы: получить кривые релаксации напряжения полимеров при различных температурах, определить релаксационный модуль, построить обобщенную релаксационную кривую и рассчитать коэффициенты уравнения ВЛФ.

Образцы: изопреновый каучук марки СКИ-3 (квадратные пластинки со стороной 100 мм и толщиной 1±0,1 мм); образцы изготавливают в соответствии с ГОСТ 12019—66.

Таблица 8.2. Форма записи результатов

№ п/п	Время t , с	Нагрузка P , кг	Модуль E , МПа	$\lg t$ [с]	$\lg E$ [МПа]

Приборы и принадлежности: разрывная машина типа МР 500 Т-2, штанцевый вырубной нож, механический пресс, толщиномер, калька, линейка, миллиметровая бумага.

Методика работы. Перед проведением испытаний образцы кондиционируют по ГОСТ 12423—66. При помощи вырубного ножа и механического пресса из пластинки полимера вырезают 20 образцов в виде лопаток. Образцы нумеруют, толщиномером измеряют толщину и длину l_0 рабочей части лопаток и вычисляют площадь поперечного сечения образца S . Подготовленные образцы закрепляют в зажимы машины и оставляют на 30 мин для прогрева в термокамере машины при определенной температуре. Затем проводят испытание в соответствии с инструкцией на разрывную машину. При этом каждый образец подвергают растяжению в течение 10 с до достижения $\varepsilon = 30\%$ ($\varepsilon = \frac{l-l_0}{l_0} \cdot 100\%$, исходя из этой зависимости находят значение l , на которое необходимо растянуть образец). После растяжения на диаграмме прибора записывают изменение нагрузки на образец во времени в течение 3 ч. В результате получают кривую релаксации напряжения при заданной температуре, которую представляют в координатах $P-t$. Опыт повторяют в изотермических условиях при различных температурах через каждые 10°C в интервале от -20 до 150°C . Для каждого последующего опыта используют новый образец.

Обработка результатов. На основании полученных кривых релаксации напряжения рассчитывают модуль упругости полимера E в определенные моменты времени релаксации:

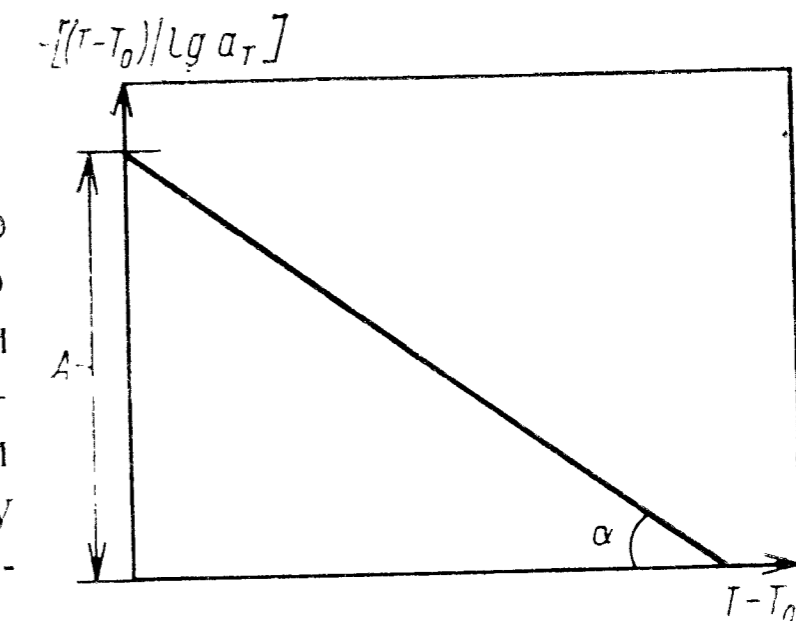
$$E = P \cdot 100 / 30 \cdot S.$$

Расчет проводят через каждые 10, 20, 30, 45 и 60 с и далее через 5, 10, 15, 30 мин, 60 мин, а затем через каждый час от начала времени испытаний для всех температур.

Результаты испытаний вносят в табл. 8.2.

На основании полученных данных строят на одном графике зависимости $\lg E$ от $\lg t$ для всех температур. В результате получают ряд кривых, каждая из которых соответствует определенной температуре испытания. Затем выбирают температуру приведения T_0 . В данном случае за T_0 принимают 20°C . Далее при помощи кальки, карандаша и линейки последовательно

Рис. 8.4. График для определения коэффициентов C_1 и C_2 в уравнении ВЛФ



сдвигают каждую кривую строго параллельно оси времени $\lg t$ до совмещения с кривой, снятой при T_0 . В результате сдвига образуется единая кривая. При этом по шкале $\lg t$ измеряют величину сдвига $\Delta \lg t$ каждой кривой. После вычерчивания вновь полученной кривой сдвигают следующую близлежащую кривую. Аналогично сдвигают все кривые, полученные при различных температурах. В результате получают единую кривую релаксации напряжения при T_0 в течение довольно длительного времени — на несколько порядков большего времени эксперимента. Величина сдвига каждой кривой равна фактору сдвига ($\Delta \lg t = \lg a_T$). При сдвиге вправо $\lg a_T$ имеет знак «+», а при сдвиге влево $\lg a_T$ имеет знак «-».

Результаты измерений вносят в табл. 8.3.

На основании полученных данных строят обобщенную кривую релаксации напряжения в координатах $\lg a_T - (T - T_0)$.

Для определения коэффициентов уравнения ВЛФ (8.5) строят график зависимости $(T - T_0) / \lg a_T$ от $(T - T_0)$ (рис. 8.4). Тангенс угла наклона α полученной на графике прямой равен $1/C_1$, а отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат A , равен C_2/C_1 . Найденные коэффициенты C_1 и C_2 подставляют в уравнение (8.5) и получают уравнение ВЛФ, описывающее обобщенную кривую релаксации напряжения.

Задание. Сопоставить значения модуля упругости при различных температурах и продолжительности испытания и объяснить наблюдаемые различия.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие показатели характеризуют механические свойства полимеров?
2. Какие показатели характеризуют деформационные свойства полимеров?
3. Назовите составляющие общей деформации полимеров.
4. Какие процессы протекают в полимере при растяжении?
5. В чем различие упругой и высокоэластической деформации?
6. Какие факторы определяют скорость перестройки структуры полимеров при деформации?
7. Что характеризует модуль упругости полимера и как он определяется?

Таблица 8.3. Форма записи результатов

$T, ^\circ\text{C}$	$T - T_0, ^\circ\text{C}$	$\Delta \lg t = \lg a_T [c]$	$T - T_0 / \Delta \lg a_T$

8. Как влияет температура и скорость деформирования на деформационные свойства полимеров?
9. Охарактеризуйте релаксационные свойства полимеров.
10. Что характеризуют температуры стеклования и хрупкости полимеров и какими методами они определяются?
11. В чем заключается сущность принципа температурно-временной суперпозиции?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Тагер А. А. Физикохимия полимеров. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1978. С. 128—156, 180—207.
- Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Физика и механика полимеров. М.: Высшая школа, 1983. С. 124—145.
- Кулезнев В. Н., Шершнев В. А. Химия и физика полимеров. М.: Высшая школа, 1988. С. 117—141.

ГЛАВА 9

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

По электрическим свойствам полимеры можно разделить на диэлектрики, полупроводники и электропроводящие материалы. К *диэлектрикам* относится большинство как полярных, так и неполярных полимеров. Полярные диэлектрики содержат электрические диполи, способные к переориентации во внешнем электрическом поле. К *полупроводникам* относятся полимеры с системой сопряженных связей и полимерные комплексы с переносом заряда. *Электропроводящие материалы* представляют собой диэлектрики с введенными в них тонкодисперсными электропроводящими наполнителями (например, техническим углеродом, графитом, порошкообразными металлами).

Поведение полимеров в электрическом поле определяется такими характеристиками, как диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери, электропроводность (или удельное объемное и удельное поверхностное электрическое сопротивление).

Электрическая прочность. Электрические свойства определяют также проявление у полярных полимеров электретного эффекта и термодеполяризации.

Электрические свойства полимеров зависят от химического строения и физического состояния полимеров, от условий их испытаний и эксплуатации, в частности от амплитуды напряженности внешнего поля, температуры, влажности среды, конструкции электродов и геометрических размеров испытуемого образца. Испытания электрических свойств полимеров проводят не только для оценки их эксплуатационных качеств, но и для исследования химического строения и структуры полимеров.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ ПОЛИМЕРОВ

В отсутствие внешнего электрического поля дипольные моменты молекул диэлектрика равны нулю (неполярный диэлектрик) или распределены в пространстве хаотически (полярный диэлектрик). В этом случае суммарный электрический момент диэлектрика равен нулю.

При наложении внешнего электрического поля происходит *поляризация* диэлектрика. При этом у неполярного диэлектрика происходит смещение электронов (электронная поляризация) и атомных ядер (атомная поляризация), а у полярного диэлектрика возникает дополнительная поляризация, вызванная ориентацией постоянных диполей по направлению электрического поля. Вследствие поляризации результирующий электрический момент диэлектрика становится отличным от нуля. Электрический момент единицы объема диэлектрика, равный геометрической сумме электрических моментов всех молекул, находящихся в этом объеме, называется вектором поляризации диэлектрика P . У большинства диэлектриков в случае сравнительно слабых полей вектор поляризации связан с напряженностью поля E в той же точке соотношением

$$P = \chi \epsilon_0 E, \quad (9.1)$$

где χ — безразмерная не зависящая от E величина, называемая *диэлектрической восприимчивостью* диэлектрика; ϵ_0 — электрическая постоянная.

Возникающее внутри диэлектрика электрическое поле ослабляет внешнее электрическое поле. Электрическое поле в диэлектрике характеризуют с помощью вектора электрического смещения (электрической индукции), который определяется соотношением

$$D = \epsilon_0 E + P = \epsilon_0 (1 + \chi) E = \epsilon_0 \epsilon E. \quad (9.2)$$

Безразмерную величину $\epsilon = 1 + \chi$ называют *диэлектрической проницаемостью* среды. Диэлектрическая проницаемость показыва-

ет, во сколько раз сила электрических взаимодействий двух зарядов в диэлектрике меньше, чем в вакууме. Таким образом:

$$D = \epsilon_0 \epsilon E. \quad (9.3)$$

Напряженность поля в диэлектрике E получается усреднением истинного поля по бесконечно малому объему. Истинное (микроскопическое) поле в диэлектрике сильно меняется в пределах межмолекулярных расстояний. Однако действие поля на макроскопическое тело определяется усреднением (макроскопическим значением E).

Если снять внешнее электрическое поле, приложенное к полимерному диэлектрику, то вследствие теплового движения через некоторое время поляризация полимерного образца исчезает и он возвращается в прежнее равновесное состояние. Такой процесс перехода системы в равновесное состояние называется *диэлектрической релаксацией* и характеризуется временем релаксации τ . Если к полимерному диэлектрику приложить переменное электрическое поле, то очевидно, что диэлектрические свойства полимера (в том числе и диэлектрическая проницаемость) будут зависеть от соотношения между частотой изменения приложенного внешнего электрического поля ω и временем диэлектрической релаксации τ .

В случае переменных электрических полей поляризация диэлектрика не успевает следовать за изменением поля и вектор электрического смещения D будет отставать по фазе от напряженности электрического поля E . Возникновение сдвига фаз, определяемого углом δ , приводит к тому, что диэлектрическая проницаемость оказывается комплексной величиной и соотношение между векторами D и E принимает вид:

$$D = \epsilon_0 \epsilon^* E, \quad (9.4)$$

где $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ (здесь $i = \sqrt{-1}$).

Действительная часть ϵ^* называется *относительной диэлектрической проницаемостью* ϵ' и определяется процессом поляризации диэлектрика. Величина ϵ' показывает, во сколько раз большее количество энергии запасается в конденсаторе при замене вакуума диэлектриком.

Мнимая часть ϵ'' комплексной диэлектрической проницаемости ϵ^* называется *фактором диэлектрических потерь*. Диэлектрические потери представляют ту часть энергии электрического поля, которая необратимо рассеивается в диэлектрике в виде теплоты.

Наряду с ϵ'' диэлектрические потери могут быть охарактеризованы с помощью тангенса угла диэлектрических потерь:

$$\operatorname{tg} \delta = \epsilon'' / \epsilon'. \quad (9.5)$$

В области релаксации дипольной поляризации величина $\operatorname{tg} \delta$ определяется химическим строением и структурой полимеров,

а также наличием в них примесей, влаги и воздушных пузырьков. Кроме того, $\operatorname{tg} \delta$ сильно зависит от частоты поля и температуры для полярных полимеров и слабо зависит от них для неполярных полимеров. Чем меньше значение $\operatorname{tg} \delta$, тем ниже диэлектрические потери и лучше электроизоляционные свойства полимера.

Измерения ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ проводят на мостах переменного тока МЛЕ (I—II), Е8-2, TR-9701 (ВНР), ВМ-401, ТМ-351 (ЧССР), Р-5004, Р-5079, Р-589, а также на установках TRS-10Т (Япония).

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

Электропроводность полимеров характеризует их способность пропускать электрический ток под действием внешнего электрического поля. Количественной характеристикой электропроводности является удельная дифференциальная электропроводность γ или обратная ей величина — удельное дифференциальное электрическое сопротивление. Различают удельную объемную и удельную поверхностную электропроводность. Удельная объемная электропроводность измеряется в См/м, а удельная поверхностная электропроводность — в См ($1 \text{ См} = 1 \text{ Ом}^{-1}$). Удельная объемная электропроводность диэлектриков не ниже 10^{-8} См/м, полимерных полупроводников 10^5 — 10^8 См/м, а электропроводящих материалов 10^8 — 10^6 См/м.

Электропроводность полимеров может быть обусловлена различными носителями зарядов: ионами, свободными и слабо связанными электронами, а также заряженными ассоциатами макромолекул и отдельными макромолекулами в растворе (молионами). В соответствии с этим практически измеряемая удельная электропроводность полимера определяется вкладом трех составляющих: ионной, электронной и молионной проводимостей. В общем случае электропроводность полимерного образца зависит от концентрации C_i , заряда g_i и подвижности h_i всех носителей зарядов:

$$\gamma = \sum_i C_i g_i h_i. \quad (9.6)$$

Удельное электрическое сопротивление ρ определяется соотношением

$$\rho = \frac{R}{l} S, \quad (9.7)$$

где R — электрическое сопротивление однородного проводника длиной l и поперечным сечением S .

Удельное электрическое сопротивление — это сопротивление проводника длиной 1 м и площадью поперечного сечения 1 м² (оно измеряется в Ом·м).

Удельное объемное электрическое сопротивление ρ_v — сопротивление между электродами, приложенными к противоположным граням куба вещества с длиной ребра в 1 м (оно измеряется в Ом·м). При внесении полимера в постоянное электрическое поле ρ_v увеличивается во времени вследствие процессов диэлектрической поляризации, а затем достигает постоянства значений, которое определяется количеством заряженных частиц в единице объема полимера, его строением и температурой.

Удельное поверхностное электрическое сопротивление ρ_s — сопротивление между противоположными сторонами поверхности квадрата площадью 1 м² току, проходящему по поверхности через две противоположные стороны этого квадрата (оно измеряется в Ом). Величина ρ_s зависит от состояния поверхности диэлектрика, наличия на ней загрязнений. Полимеры могут адсорбировать на своей поверхности влагу, поскольку полярные группы, входящие в макромолекулу, имеют гидрофильный характер. Полимеры, содержащие способные к ионизации минеральные наполнители, также адсорбируют воду. На поглощение влаги полимером влияет температура, поэтому ρ_s сильно зависит от температуры. В отсутствие поверхностных загрязнений и влаги при высоких температурах $\rho_s > \rho_v$.

Для измерения электрических сопротивлений применяют теоаомметры ЕК 6-7, ЕК 6-11, ЕК-13, ЕК-14, вольтметры-электрометры В 7-30, TR-84 М (Япония), приборы ИТН-7, У 5-6 и др.

Статическая электризация полимеров возникает в результате трения и контакта тел и выражается в образовании и разделении положительных и отрицательных зарядов. Электростатические свойства полимерных материалов оценивают по показателям, характеризующим их склонность к генерации электростатических зарядов (поверхностная плотность зарядов σ_e , напряженность поля вблизи полимера E) и способность заряженного полимера рассеивать электростатические заряды (ρ_s , полупериод утечки заряда $\tau_{1/2}$). При возникновении на поверхности полимерных материалов зарядов ухудшаются свойства полимеров. Кроме того, скопление зарядов может приводить к пожаро- и взрывоопасным ситуациям. Поэтому для снижения статической электризации полимерных материалов применяются различные физические и химические методы, которые обеспечивают нейтрализацию или отвод зарядов, а также предотвращают возникновение опасных зарядов. К физическим методам относятся заземление полимеров или находящихся в контакте с ними металлических деталей, а также ионизация воздуха около поверхности полимера. К химическим методам относятся применение полимеров с ионогенными группами, которые способствуют устранению статического электричества, введение в объем полимера или нанесение на его поверхность антистатиков, которые либо сами диссоциируют на ионы, либо вызывают диссоциацию

примесей и обуславливают вследствие этого утечку зарядов. В качестве антистатиков применяются поверхностно-активные вещества, полиэлектролиты, порошкообразные металлы и их оксиды, технический углерод, графит и др.

Для измерения электростатических свойств полимерных материалов применяются приборы ЭПМ-4, ПЭП-2, ИЭЗ, ИЭСП, ИНЭСП и др.

Электретный эффект определяется способностью полимеров находиться в наэлектризованном состоянии в течение длительного времени. Полимерные электреты подобны постоянным магнитам и образуют в окружающем их пространстве постоянное электрическое поле. Электретное состояние возникает в различных полимерах под действием электрического поля высокой напряженности и при облучении их электронами или ионами (например, электреты можно получить при полимеризации, переработке и выдержке полимеров в поле высокой напряженности).

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

При повышении напряженности электрического поля, приложенного к диэлектрику, наблюдается, согласно закону Ома, пропорциональное увеличение электропроводности диэлектрика. Однако в области достаточно сильных полей (10^7 — 10^8 В/см) ток нарастает быстрее, чем по закону Ома. Затем при некотором значении напряженности поля ток увеличивается скачком до очень больших значений — происходит пробой диэлектрика. При этом образуется проводящий канал и диэлектрик теряет электроизоляционные свойства. Значение напряженности электрического поля $E_{пр}$, при которой происходит пробой диэлектрика, называется *электрической прочностью*. Различают три основных формы пробоя твердых диэлектриков: электрическую, тепловую и электрохимическую.

Электрический пробой вызывается образованием под действием высокого напряжения электронной лавины. Лавинообразное возрастание носителей тока приводит к пробую диэлектрика. Так как торможение электронов возрастает с повышением температуры, то это, согласно эмиссионной теории, приводит к некоторому увеличению электрической прочности. В электрических полях пробой наступает как следствие отрыва связанных электронов при сообщении им энергии поля, которые становятся способными проводить электрический ток.

Тепловой пробой наступает вследствие прогрессивно нарастающего выделения тепла в диэлектрике за счет диэлектрических потерь. Выделяющееся тепло повышает локальную проводимость, что способствует еще большему нагреву. Поскольку диэлектрики являются плохими проводниками тепла, нагревание протекает лавинообразно и приводит к тепловому пробую. Вы-

сокая начальная температура и большая толщина исследуемых образцов также способствуют его возникновению. Если диэлектрик находится в переменном электрическом поле высокой частоты, то вероятность теплового пробоя возрастает в результате повышенного выделения тепла.

Электрохимический пробой (электрическое старение) происходит при более низких напряжениях по сравнению с пробивным напряжением при электрическом и тепловом пробое. Под действием электрического поля или электрических разрядов в окружающей среде медленные изменения химического состава и структуры полимерного диэлектрика приводят к электрохимическому пробую.

В зависимости от природы полимерного диэлектрика и условий его испытаний возможны самые различные формы пробоя. Электрическая прочность полимерного диэлектрика зависит от чистоты полимера, частоты и формы кривой приложенного напряжения, продолжительности воздействия, температуры, формы и материала электродов. Электрическая прочность полимера при переменном напряжении меньше, чем при постоянном. Измерения электрической прочности полимерных диэлектриков проводят с целью оценки надежности электрической изоляции и изучения электрического старения полимеров.

Для измерения электрической прочности полимерных материалов часто используется универсальная пробойная установка УПУ-1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа 9.1. Определение диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь полимеров

Цель работы: определить диэлектрическую проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь полимеров мостовым методом в соответствии с ГОСТ 6433.4—71.

Образцы и реактивы: полистирол, полиэтилен, поливинилхлорид (плоские диски диаметром 50 мм, толщина 2 мм), конденсаторный вазелин (или масло) марки хч.

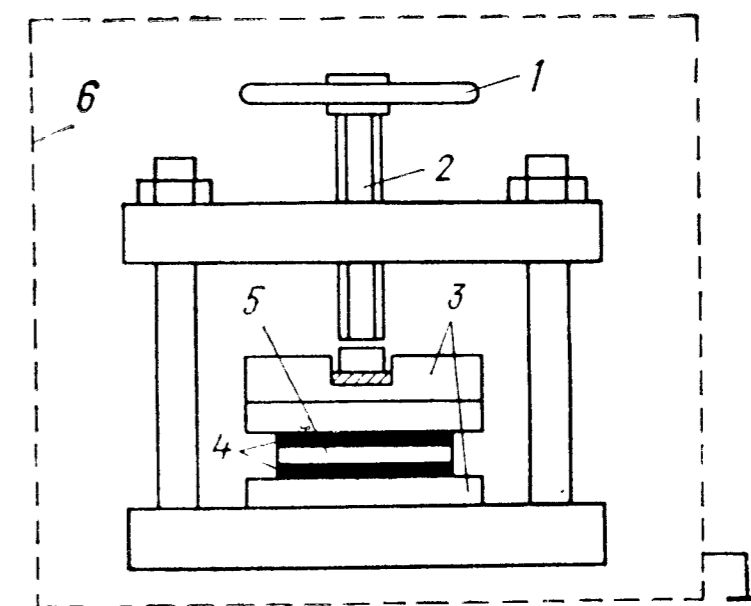
Образцы не должны иметь царапин, утолщений, вздутий, трещин и других дефектов и загрязнений. Перед испытанием образцы должны храниться в эксикаторе или быть выдержаны при 20 °С и 65%-й относительной влажности в течение 24 ч. Работать с образцами следует при помощи пинцета.

Приборы и принадлежности: мост переменного тока типа Р-5004, обеспечивающий отдельный отсчет по емкости и тангенсу угла потерь, электроды из фольги (толщиной 0,0075—0,05 мм) круглой формы (диаметром $50 \pm 0,5$ мм), винтовой пресс, испытательная камера, микрометр, пинцет.

Методика работы. С помощью микрометра измеряют толщину образца и помещают его между электродами испытательной

Рис. 9.1. Винтовой пресс:

1 — штурвал; 2 — винт; 3 — фторопластовые прокладки; 4 — электроды; 5 — образец; 6 — испытательная камера



камеры. Электроды тонким слоем конденсаторного вазелина (или масла) притирают к образцу. Винтовым прессом (рис. 9.1) обеспечивают плотное прилегание электродов к образцу. Испытания проводят согласно инструкции к измерительному прибору. Отмечают показания прибора: значение емкости конденсатора C и фактора потерь $\operatorname{tg} \delta$. Результаты испытаний вносят в табл. 9.1.

Обработка результатов. Диэлектрическую проницаемость рассчитывают по формуле

$$\epsilon = C/C_0,$$

где C и C_0 — соответственно измеренная емкость исследуемого образца и емкость конденсатора в вакууме.

Для круглых пластин емкость конденсатора в вакууме рассчитывают по формуле:

$$C_0 = F/4\pi b = d^2/16b,$$

где F — контактная поверхность электрода, см^2 ; b — толщина образца, см ; d — диаметр электрода, см .

За окончательный результат принимают средние арифметические значения ϵ и $\operatorname{tg} \delta$, полученные при трех измерениях. Отклонение измеренных величин от среднего значения определяют по стандартному отклонению S , которое рассчитывают по формуле

$$S = \sqrt{\frac{\sum \Delta_i^2}{n-1}},$$

где $\Delta_i = \bar{\epsilon} - \epsilon_i$ или $\Delta_i = \overline{\operatorname{tg} \delta} - (\operatorname{tg} \delta)_i$ (здесь $\bar{\epsilon}$, $\overline{\operatorname{tg} \delta}$ — средние арифметические значения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь).

Задание. Сопоставить значение диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь исследуемых полимеров и сделать вывод, у какого полимера электроизоляционные свойства лучше. Проверить соответствие найденных и справочных электрических характеристик полимеров.

Таблица 9.1. Форма записи результатов

№ п/п	Материал образца	Толщина образца, см	Диаметр электродов d , см	Контактная поверхность электрода $F = \frac{\pi d^2}{4}$, см ²	Емкость конденсатора C , см	$\text{tg} \delta$

Работа 9.2. Определение удельного объемного и удельного поверхностного электрических сопротивлений полимеров

Цель работы: определить электрическое сопротивление полимеров в соответствии с ГОСТ 6433.2—71.

Образцы: полистирол, полиметилметакрилат, поливинилхлорид (плоские диски диаметром 100 мм, толщиной 1 мм). Характеристика образцов приведена в работе 9.1.

Приборы и принадлежности: тераомметр, испытательная камера, круглые электроды для измерений (измерительный, охранный и высоковольтный), микрометр, пинцет. Диаметр измерительного электрода 25 мм, диаметр высоковольтного электрода 40 мм, диаметры охранного электрода 27 мм (внутренний) и 32 мм (наружный), зазор между измерительным и охранным электродом равен 2 мм.

Методика работы. С помощью микрометра измеряют толщину образца и помещают его в электродное устройство испытательной камеры. Для измерения объемного электрического сопротивления электроды подключают к измерительному прибору согласно рис. 9.2, а, а при измерении поверхностного электрического сопротивления — согласно рис. 9.2, б. Измерения проводят по инструкции к измерительному прибору. Перед подачей напряжения электроды на образце должны быть замкнуты не менее чем на 1 мин. Отсчет показаний начинают с 60-й секунды после подачи напряжения. Результаты измерений вносят в табл. 9.2.

Обработка результатов. Удельное объемное электрическое сопротивление рассчитывают по формуле

$$\rho_v = \pi (D_0^2 / 4b) R_v.$$

Удельное поверхностное электрическое сопротивление рассчитывают по формуле

$$\rho_s = \pi \frac{D_0}{g} R_s,$$

где $D_0 = (d_A + d_B) / 2$ (здесь d_A — диаметр измерительного электрода A , см; d_B — внутренний диаметр электрода B , см; b — толщина образца, см; g — ширина зазора между измерительным и охранным электродами, см.

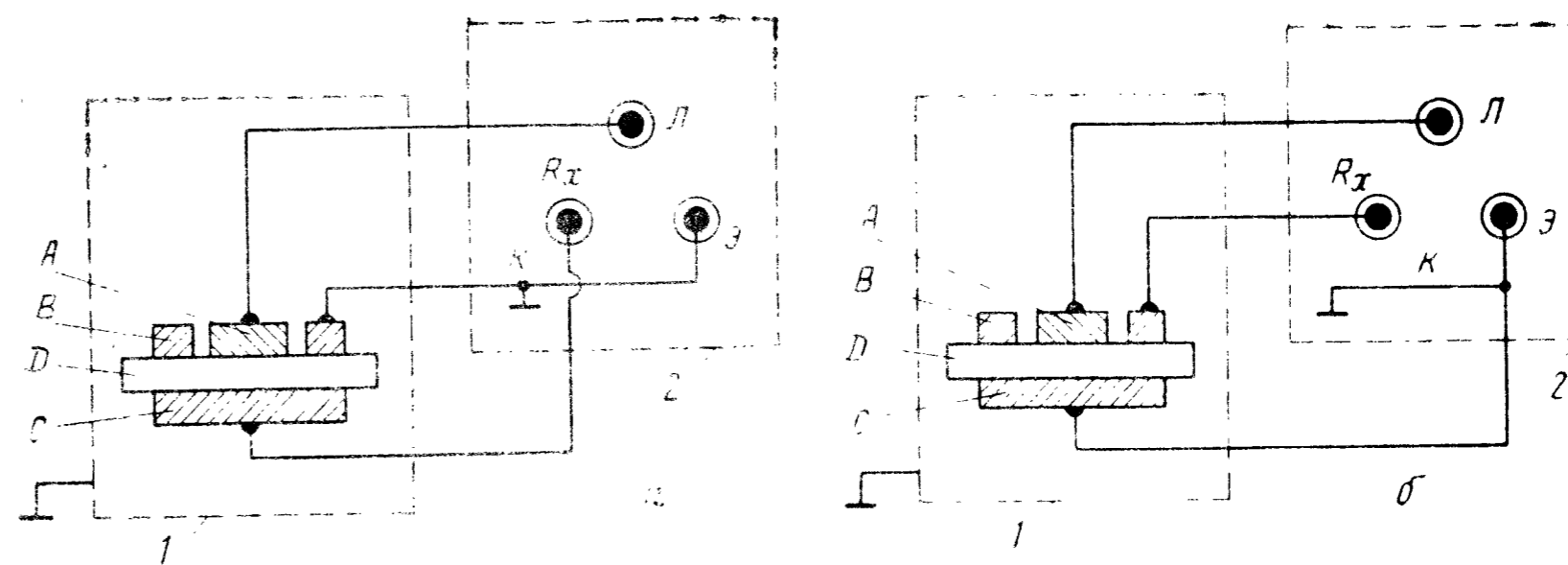


Рис. 9.2. Схемы подключения электродов к испытательному образцу и тераомметру при измерении объемного (а) и поверхностного (б) электрического сопротивления образца:

1 — испытательная камера; 2 — измерительный прибор; а: А, В, С — соответственно измерительный, охранный и высоковольтный электроды; б: А, В, С — соответственно измерительный, высоковольтный и охранный электроды

За окончательный результат принимают средние арифметические значения ρ_v и ρ_s , полученные при трех измерениях.

Задание. Сопоставить найденные значения ρ_v и ρ_s для исследованных полимерных образцов и сделать вывод, у какого полимера электроизоляционные свойства лучше; проверить соответствие найденных и справочных электрических характеристик полимеров.

Работа 9.3. Определение электростатических характеристик полимеров

Цель работы: определить начальную плотность заряда и полупериод утечки заряда в соответствии с ГОСТ 16185—82.

Образцы и реактивы: полиэтилен (наполненный техническим углеродом марки ЭПК-7 и без наполнителя марки 15803-020), поливинилхлорид, триацетат целлюлозы (пленки круглой формы диаметром 100 мм, толщиной 1 мм), этиловый спирт. Характеристика образцов приведена в работе 9.1.

Приборы и принадлежности: испытательная камера, держатель образцов, коронирующий электрод, измеритель электростатических зарядов типа П2-1, источник высоких напряжений типа ИВН-1, секундомер, пинцет.

Коронирующий электрод (рис. 9.3) состоит из 69 стальных иголок 1, равномерно удаленных друг от друга на расстоянии 1 см и закрепленных в

Таблица 9.2. Форма записи результатов

№ п/п	Материал образца	Толщина образца b , см	Диаметр электрода A d_A , см	Внутренний диаметр электрода B d_B , см	Удельное электрическое сопротивление образца	
					объемное R_v , Ом·см	поверхностное R_s , Ом

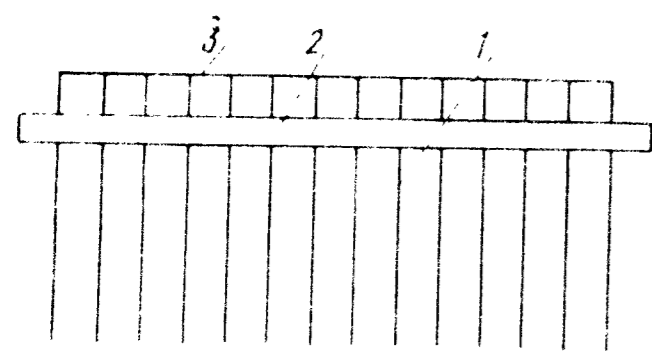


Рис. 9.3. Коронирующий электрод:
1 — иглы; 2 — диск из фторопласта; 3 — проводник

диске 2 из фторопласта (диаметр 100 мм, толщина 2 мм). Все иглы коронирующего электрода соединены между собой проводником 3, а их острия выступают под плоскостью диска на одинаковое расстояние, равное 16 мм.

Методика работы. К работе приступают после ознакомления с описанием измерительного устройства и правилами техники безопасности при работе на высоковольтных установках.

Работу на установке необходимо проводить в резиновых перчатках и на резиновом коврике!

Перед работой образец протирают спиртом и высушивают для снятия возможного начального заряда. Затем образец пинцетом помещают в испытательную камеру 1 (рис. 9.4) и закрепляют в держателе (рис. 9.5), установленном неподвижно в измерительной камере. Для этого образец помещают в углубление каретки 6 держателя и закрепляют стальными пластинками 4. Перемещением каретки по направляющим держателя переводят образец в положение I (см. рис. 9.4), в котором он находится на расстоянии 3 мм от острия игл коронирующего электрода 4. Каретку с образцом в положении I закрепляют двумя резинками 2 и фиксатором 1 (рис. 9.5) держателя. Испытания проводят согласно инструкции к измерителю электростатических зарядов типа П2-1 и источнику высоких напряжений типа ИВН-1. Испытательную камеру закрывают и заряжают образец коронным разрядом, подавая высокое напряжение отрицательной полярности (-3 кВ) от высоковольтного источника. Зарядку проводят в течение 15 с. После отключения высоковольтного источника образец переводят из-под игольчатых разрядников под электрод датчика. Для этого с помощью троса 5 (рис. 9.4) фиксатора каретку 6 (рис. 9.5) держателя освобождают от фиксирующего штыря и она под действием растянутых резинок перемещается в положение II. При этом образец находится на расстоянии 20 мм от поверхности диафрагм зонда 3 измерителя электростатического поля 7. В положении II измеряют начальную поверхностную плотность отрицательного заряда σ_0^- и полупериод утечки этого заряда $\tau_{1/2}^-$ с помощью прибора П2-1 и секундомера. После окончания измерений образец протирают спиртом и высушивают для снятия остаточных зарядов и проводят аналогичные испытания при действии на образец высокого напряжения положительной полярности ($+3$ кВ) в течение 15 с. В результате измеряют начальную плотность положительного заряда σ_0^+ и полупериод его спада $\tau_{1/2}^+$. Полученные данные вносят в табл. 9.3.

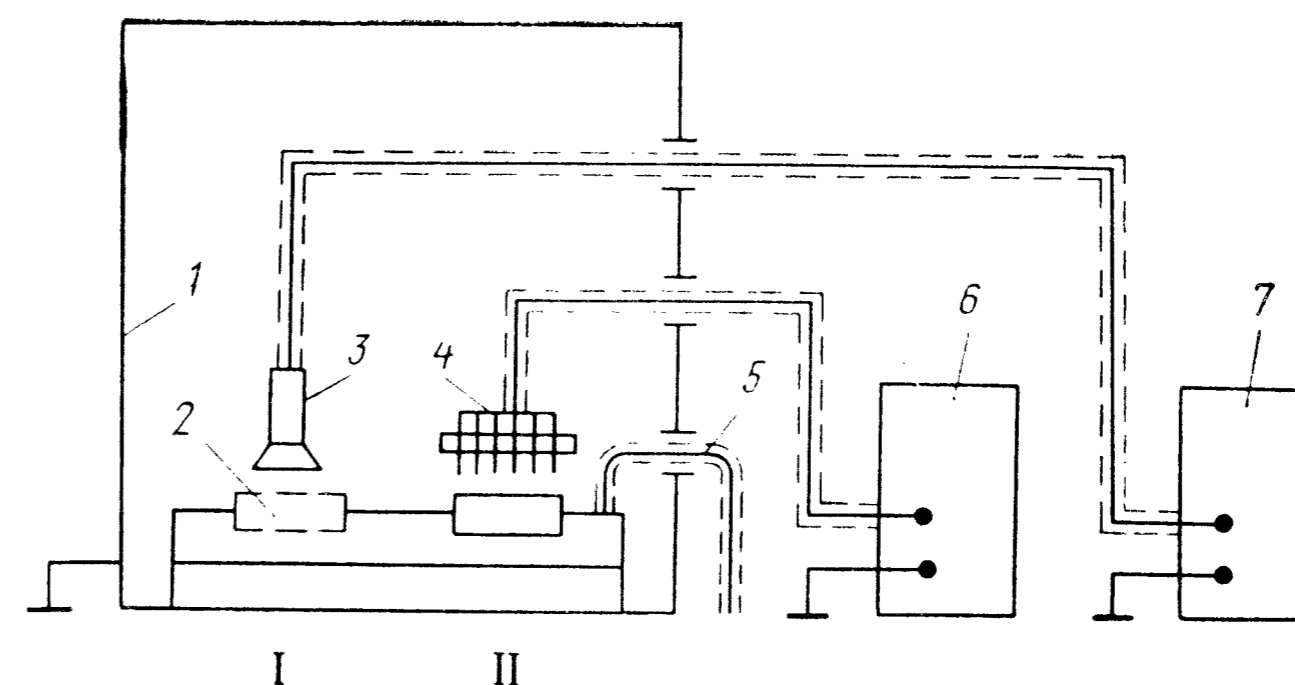


Рис. 9.4. Схема установки для измерения электростатических характеристик полимеров:

1 — испытательная камера; 2 — держатель образца; 3 — зонд измерителя электростатического поля; 4 — коронирующий электрод; 5 — трос фиксатора; 6 — источник высокого напряжения; 7 — измеритель электростатических зарядов

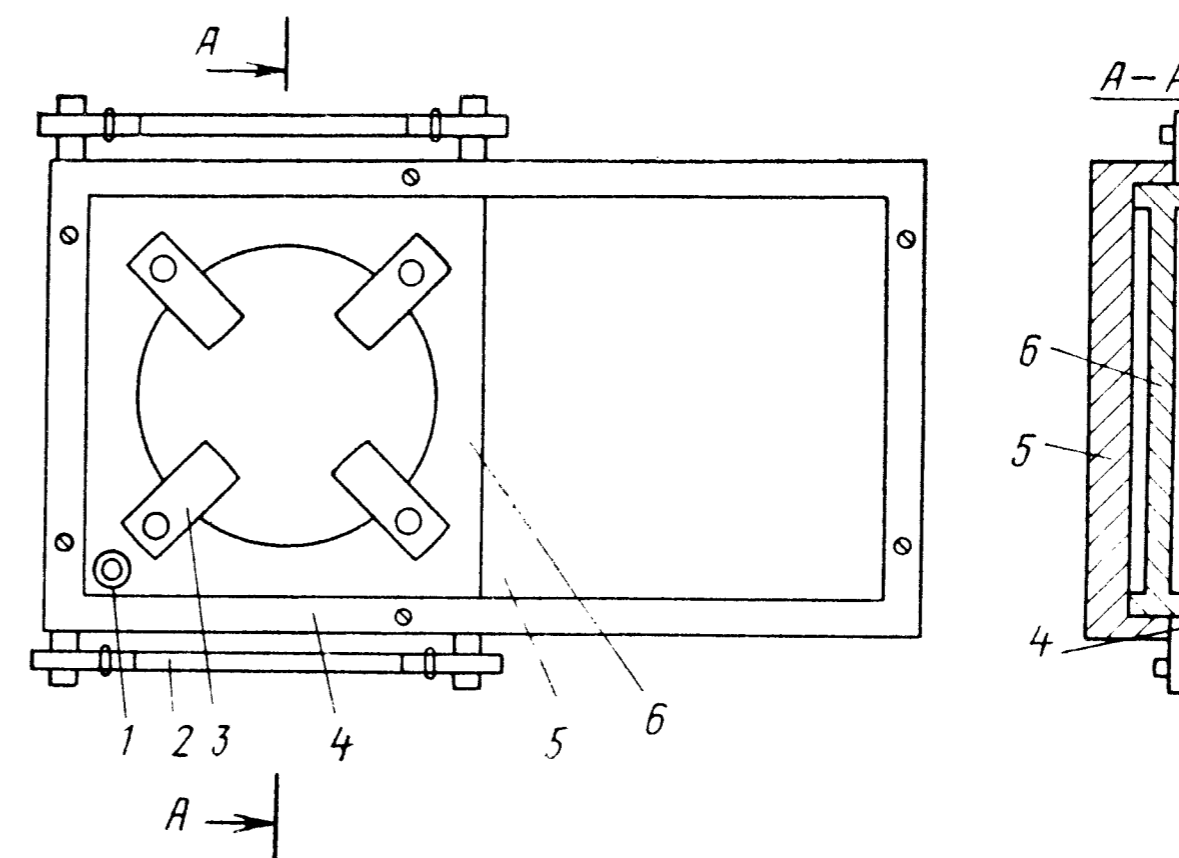


Рис. 9.5. Держатель образца:

1 — фиксатор; 2 — резинка; 3 — стальные пластинки; 4 — верхняя планка; 5 — основание держателя; 6 — каретка держателя

Обработка результатов. На основании полученных данных рассчитывают среднеквадратичную поверхностную плотность зарядов по формуле

$$\sigma_0 = \sqrt{[(\sigma_0^-)^2 + (\sigma_0^+)^2]2}.$$

Среднеквадратичный полупериод утечки заряда равен

$$\tau_{1/2} = \sqrt{[(\tau_{1/2}^-)^2 + (\tau_{1/2}^+)^2]2}.$$

За окончательный результат принимают средние арифметические значения σ_0 и $\tau_{1/2}$, полученные для трех образцов и трех измерений каждого.

Таблица 9.3. Форма записи результатов

№ п/п	Материал образца	σ_0^- , Кл/см ²	σ_0^+ , Кл/см ²	$\tau_{1/2}^-$, с	$\tau_{1/2}^+$, с

Задание. Сопоставить электростатические характеристики исследованных полимерных образцов и сделать вывод об эффективности электризации полимеров и устранения ими статического заряда.

Работа 9.4. Определение электрической прочности полимеров

Цель работы: определение электрической прочности полимеров при переменном и постоянном напряжении в соответствии с ГОСТ 6344.3—71.

Образцы: полиэтиленовая, поливинилхлоридная, политетрафторэтиленовая пленки (толщиной 0,1—0,15 мм) круглой формы (диаметром 50 мм) по 3 шт. Характеристика образцов приведена в работе 9.1.

Приборы и принадлежности: универсальная пробойная установка УПУ-1, камера для испытаний, электродное устройство, пинцет, микрометр.

Электродное устройство состоит из верхнего и нижнего цилиндрических электродов. Верхний имеет диаметр 25 мм и высоту 25 мм, нижний — диаметр 75 мм и высоту 15 мм.

Методика работы. К работе приступают после ознакомления с описанием измерительного прибора и правилами техники безопасности при работе на высоковольтных установках.

Работу на установке необходимо проводить в резиновых перчатках и на резиновом коврике!

С помощью микрометра измеряют толщину пленки, помещают ее в электродное устройство испытательной камеры и специальным приспособлением для зажима образца (рис. 9.6) создают хороший контакт между электродами и пленкой полимера. Испытания электрической прочности полимера проводят согласно инструкции к универсальной пробойной установке УПУ-1. Первоначально испытывают образец при выходном напряжении до 1 кВ. В случае пробоя отмечают пробивное напряжение по прибору.

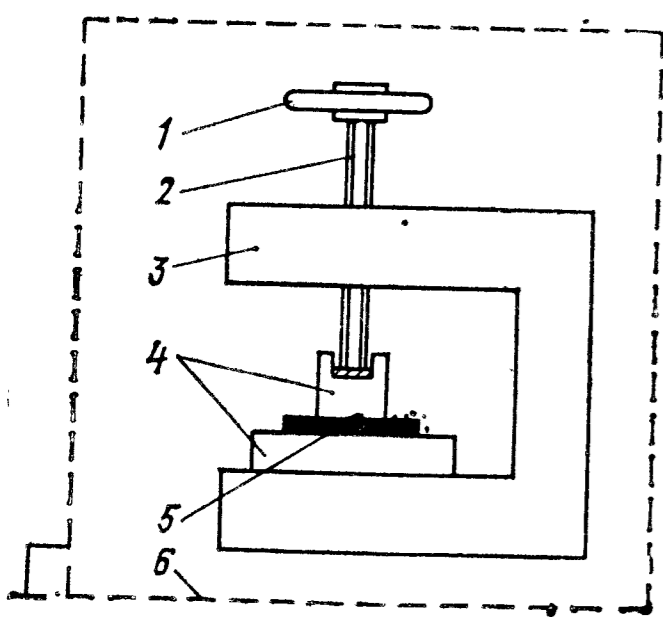


Рис. 9.6. Приспособление для зажима образца:

1 — штурвал; 2 — винт; 3 — струбцина из текстолита; 4 — электроды; 5 — образец; 6 — испытательная камера

Таблица 9.4. Форма записи результатов

№ п/п	Материал образца	Толщина образца b_i , мм	Пробивное напряжение U_i , кВ

При отсутствии пробоя повторяют испытания в диапазоне напряжений до 3 кВ. Если в этом диапазоне напряжений пробоя не произошло, то проводят испытание в диапазоне напряжений до 10 кВ. Число пробоев каждого образца должно быть не менее 5. В случае отклонения отдельных результатов испытаний от среднего более чем на 15%, увеличивают число пробоев вдвое. Результаты измерений вносят в табл. 9.4.

Обработка результатов. Среднее арифметическое значение электрической прочности $\bar{E}_{пр}$ (в кВ/мм) рассчитывают по формуле

$$\bar{E}_{пр} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{U_i}{\bar{b}_i},$$

где \bar{b}_i — средняя арифметическая толщина образца (в пяти точках) в месте расположения электрода, мм; n — число измерений.

Разброс измеряемых величин от среднего значения определяется по стандартному отклонению S , которое вычисляют по формуле

$$S = \sqrt{\sum \Delta_i^2 / (n - 1)},$$

где $\Delta_i = \bar{E}_{пр} - U_i / \bar{b}_i$.

Задание. Сопоставить значения электрической прочности исследованных полимеров и сделать заключение, у какого полимера электроизоляционные свойства лучше. Проверить соответствие найденных и справочных электрических характеристик полимеров.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Дайте общую характеристику диэлектриков, полупроводников и электропроводящих полимерных материалов.
2. Какие показатели характеризуют диэлектрические свойства полимеров?
3. Охарактеризуйте понятия диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь полимерных диэлектриков.
4. Как осуществляется перенос зарядов в полимерных материалах и от каких факторов он зависит?

5. Какие факторы влияют на объемное и поверхностное электрические сопротивления полимерных диэлектриков?
6. Дайте общую характеристику статической электризации полимеров.
7. Что характеризует электрическую прочность полимерных диэлектриков?
8. В чем заключается сущность электрического, теплового и электрохимического пробоя диэлектрика?
9. Перечислите требования, предъявляемые к полимерам для электрической изоляции.
10. По каким параметрам можно оценить электростатические свойства полимерных материалов?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Электрические свойства полимеров/Под ред. Б. И. Сажина. 3-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия, 1986. 224 с.
- Тагер А. А. Физикохимия полимеров. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1978. С. 240—264.
- Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Физика и механика полимеров. М.: Высшая школа, 1983. С. 173—210.
- Перепечко И. И. Введение в физику полимеров. М.: Химия, 1978. С. 178—204.
- Луцкейкин Г. А. Методы исследования электрических свойств полимеров. М.: Химия, 1988. 160 с.

ГЛАВА 10

РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Растворы полимеров представляют собой гомогенные термодинамически устойчивые системы. При образовании идеальных растворов изменения энтальпии, а также изменения объема не происходит ($\Delta H=0$, $\Delta V=0$). Изменение энтропии смешения $\Delta S_{см} = -R \ln N_1$, где N_1 — мольная доля растворенного вещества. Идеальные растворы образуются при смешении веществ, близких по своему химическому строению и размерам молекул. Реальные растворы ($\Delta V \neq 0$) подразделяются на атермические, образующиеся без выделения или поглощения тепла ($\Delta H=0$), в которых растворение происходит за счет энтропийного фактора (ΔS реального раствора $\gg \Delta S$ идеального раствора), и регулярные, в которых $\Delta H \neq 0$ и ΔS смешения равно ΔS идеального раствора. Процесс растворения полимеров происходит с умень-

шением изобарно-изотермического потенциала ΔG :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (10.1)$$

Для того чтобы произошло самопроизвольное растворение, ΔG должно быть отрицательно. Это возможно в следующих случаях.

1. $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$, т. е. растворение сопровождается выделением тепла и возрастанием энтропии, что происходит при растворении жесткоцепных полимеров (например, растворение эфиров целлюлозы, полиметилметакрилата).

2. $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$, но $|\Delta H| > |T\Delta S|$, т. е. экзотермическое растворение сопровождается уменьшением энтропии, что наблюдается при растворении полярных полимеров в полярных жидкостях (например, растворение полиакриловой кислоты, поливинилового спирта и полиакриламида в воде).

3. $\Delta H > 0$ и $\Delta S > 0$, но $|\Delta H| < |T\Delta S|$, т. е. растворение является эндотермическим и сопровождается увеличением энтропии, что соответствует растворению гибкоцепных малополярных полимеров в неполярных жидкостях (например, растворение полибутадиена, полиизопрена в бензоле).

4. $\Delta H = 0$ и $\Delta S > 0$, т. е. при атермическом растворении возрастает энтропия раствора, что наблюдается при растворении, например, поливинилацетата в этилацетате, полиизобутилена в изооктане.

Термодинамические параметры растворения зависят от химического строения цепи полимера, его гибкости, молекулярной массы, плотности упаковки макромолекул и фазового состояния полимера. Количественно растворяющая способность растворителя по отношению к данному полимеру оценивается по величине термодинамического сродства, мерой которого может служить разность изобарно-изотермического потенциала (ΔG) раствора и компонентов или разность между химическим потенциалом компонентов в растворе и чистого компонента ($\Delta \mu_i$). При самопроизвольном растворении $\Delta G < 0$, $\Delta \mu_i < 0$. Чем больше абсолютные значения этих величин, т. е. чем дальше находится система от состояния равновесия, тем больше термодинамическое сродство между компонентами полимер — растворитель, тем лучше растворитель.

НАБУХАНИЕ

Растворение полимеров с линейными гибкими молекулами сопровождается набуханием, т. е. поглощением полимером низкомолекулярной жидкости. При этом происходит не только диффузия молекул растворяемого вещества в растворителе, но, главным образом, диффузия молекул растворителя в высокомолекулярное соединение. Это связано с тем, что макромолекулы в обычных аморфных полимерах упакованы сравнительно не-

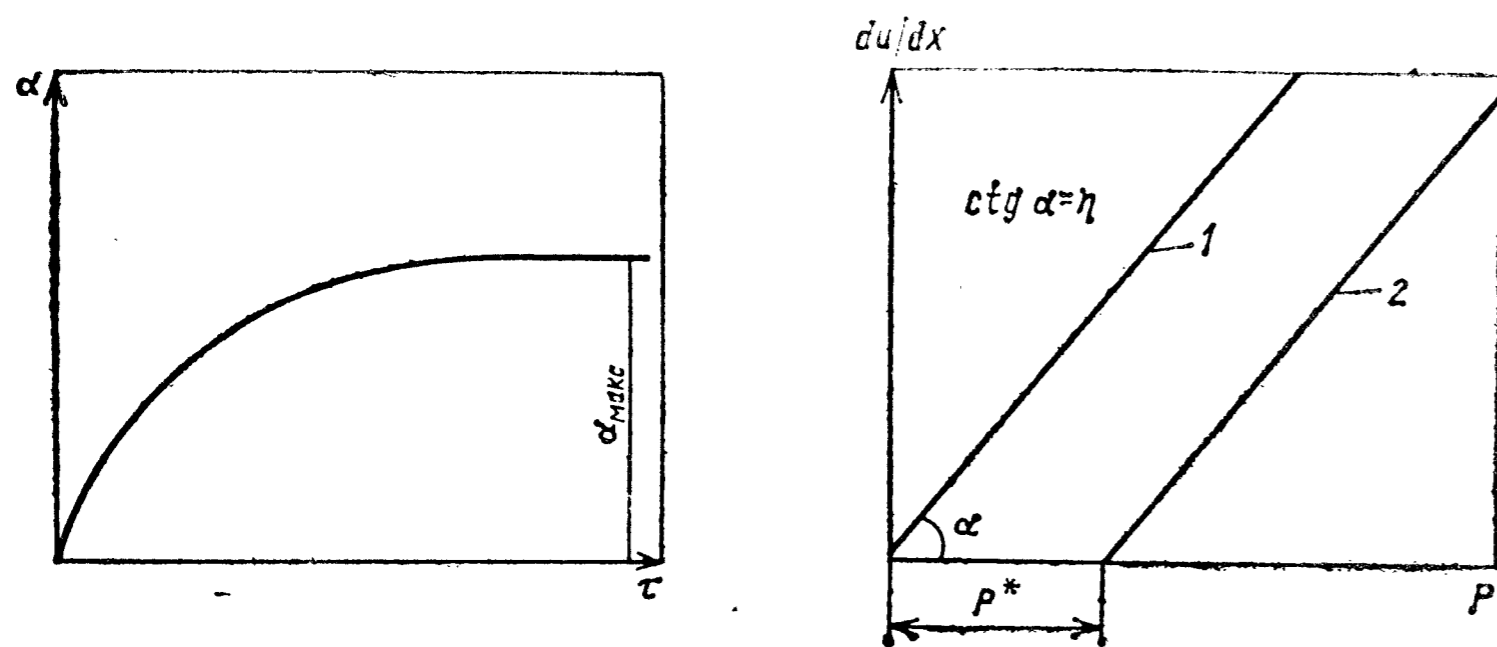


Рис. 10.1. Кинетическая кривая набухания сшитых полимеров

Рис. 10.2. Кривые течения ньютоновской (1) и псевдоньютоновской (2) жидкостей

плотно и в результате теплового движения гибких цепей между ними периодически образуются весьма малые пространства, в которые могут проникать молекулы растворителя, обладающие малыми размерами и большой подвижностью.

Набухание не всегда заканчивается растворением. Очень часто после достижения некоторой степени набухания процесс прекращается. Это можно объяснить ограниченным смещением полимера и растворителя («плохой» растворитель для данного полимера), а также существованием между молекулами полимера поперечных связей, что исключает разделение макромолекул и их переход в раствор. При взаимодействии полярных полимеров с полярными низкомолекулярными жидкостями на первой стадии набухание сопровождается выделением довольно большого количества тепла, на второй стадии тепловой эффект набухания равен нулю. Набухание гибкоцепных неполярных полимеров в неполярных жидкостях не связано с существенными тепловыми эффектами, поскольку оно происходит в основном за счет изменения энтропии системы. Процесс набухания характеризуется степенью набухания α :

$$\alpha = (m - m_0)/m_0, \quad (10.2)$$

где m — масса полимера после набухания; m_0 — масса полимера до набухания (до соприкосновения с растворителем).

Степень набухания α изменяется во времени. Типичная кинетическая кривая набухания представлена на рис. 10.1. Степень набухания α , которой соответствует появление горизонтального участка на кривой, называется максимальной или равновесной степенью набухания $\alpha_{\text{макс}}$. Величина $\alpha_{\text{макс}}$ является количественной мерой оценки способности полимера к набуханию. Изменение набухания во времени описывается уравнением

$$d\alpha/d\tau = K(\alpha_{\text{макс}} - \alpha_\tau), \quad (10.3)$$

где $d\alpha/d\tau$ — скорость набухания; K — константа скорости набухания; α_τ — количество жидкости, поглощенное к моменту времени τ .

На явлении равновесного набухания основывается теория расчета структурных параметров сетки (сшитых полимеров) Флори — Ренера, связывающая число активных цепей сетки $1/M_c'$ с относительной долей полимера в набухшей системе V_r :

$$\frac{1}{M_c'} = \frac{\ln(1 - V_r) + V_r + \mu V_r^2}{V_0 \rho_x (V_r^{1/3} - 0.5 V_r)}, \quad (10.4)$$

где μ — константа взаимодействия набухшего полимера со средой; ρ_x — плотность полимера; V_0 — мольный объем растворителя.

Это уравнение применимо для определения $1/M_c'$ при $V_r \leq 0,25$. Основной посылкой при расчете является допущение о том, что сетка образована тетрафункциональными узлами. При этом различают активную часть сетки, к которой относят цепи, способные нести нагрузку при деформациях, и пассивную часть — участки цепей в виде свободных концов в золь-фракцию.

К основным параметрам сетки относятся средняя молекулярная масса цепи, заключенная между узлами M_c , молекулярная масса сшитого в сетку полимера (так называемая мгновенная молекулярная масса) $M_{n\tau}$, число цепей сетки и число сшитых молекул в 1 моль/м³ сшитого полимера $1/M_c$ и $1/M_{n\tau}$, число активных цепей $1/M_c'$, доля активных цепей $V_c = M_c'/M_c^{-1}$, степень сшивания (среднее число сшитых мономерных звеньев в одной молекуле) j .

Степень сшивания определяется соотношением

$$j = \frac{M_{n\tau}}{M_c} = \frac{1}{S + S^{0,5}}; \quad V_c = (1 - S)^2 (1 - 2jS) (1 + jS), \quad (10.5)$$

где S — доля золь-фракции в сшитом полимере, определяемая экспериментально.

Абсолютное число цепей N , узлов j и сшитых в сетку молекул n в 1 см³ сшитого полимера находят по числу Авогадро A и плотности полимера по формулам

$$N = A\rho_x/M_c; \quad j = A\rho_x/2M_c; \quad n = A\rho_x/M_{n\tau}. \quad (10.6)$$

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

В широком интервале концентраций растворы полимеров проявляют свойства неньютоновских жидкостей, т. е. для них не выполняется формула, связывающая скорость сдвига du/dx с напряжением сдвига P :

$$P = (du/dx)\eta. \quad (10.7)$$

Отклонения от закона Ньютона носят разнообразный характер. В некоторых случаях существует конечный интервал давлений,

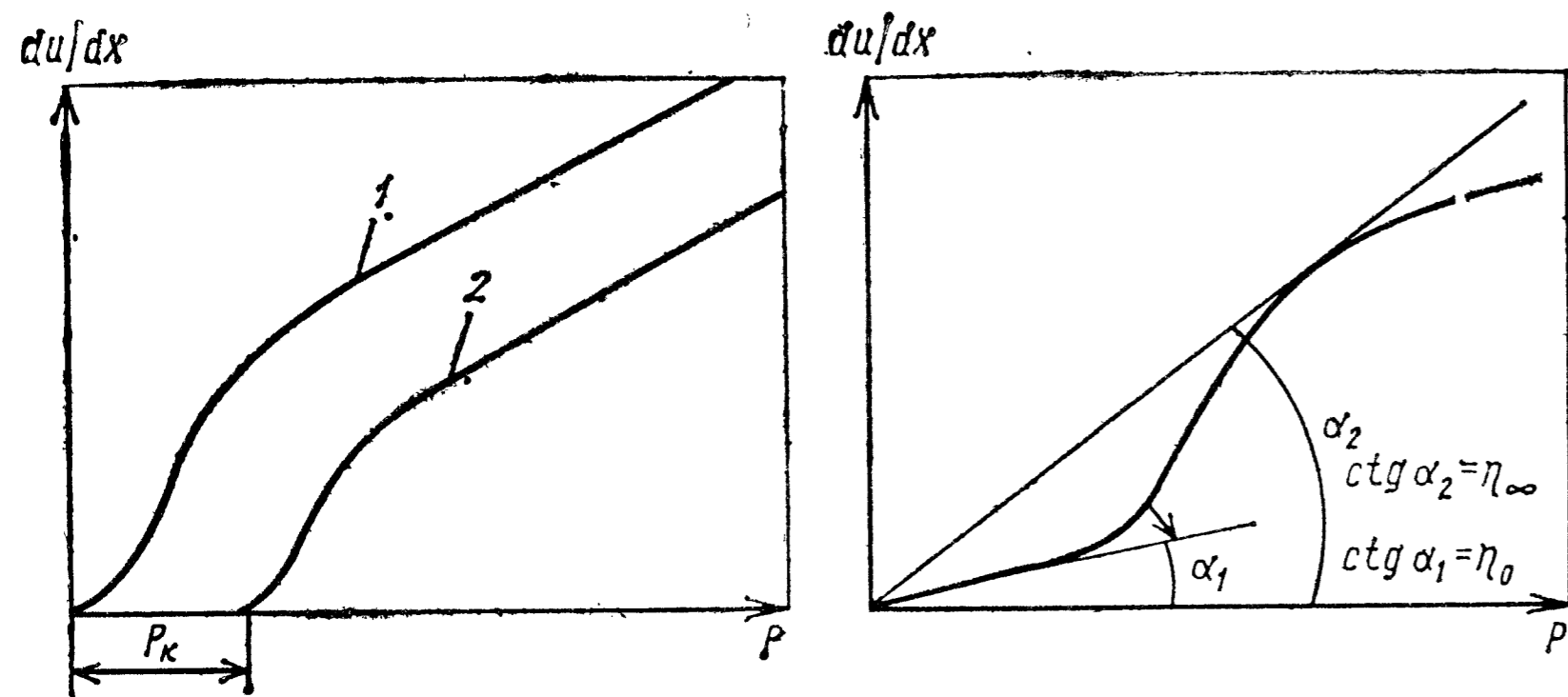


Рис. 10.3. Кривые течения слабоструктурированной (1) и сильноструктурированной (2) неньютоновских жидкостей

Рис. 10.4. Общий вид кривой течения неньютоновской жидкости

в котором течение отсутствует, и лишь по достижении так называемого предельного напряжения сдвига P^* жидкость начинает течь. При этом она может вести себя как псевдоньютоновская жидкость (рис. 10.2, кривая 2), т. е. поведение описывается уравнением, аналогичным предыдущему:

$$P - P^* = \eta^* \frac{du}{dx} \quad (10.8)$$

(η^* — константа).

Однако в одних случаях пропорциональность между скоростью сдвига и разностью напряжений $P - P^*$ отсутствует (рис. 10.3, кривая 2), в других $P^* = 0$, но между P и du/dx отсутствует прямая пропорциональность, т. е. η^* (эффективная вязкость) — функция P или du/dx (рис. 10.3, кривая 1). Все эти аномалии в реологических свойствах полимерных растворов обуславливаются деформацией макромолекул или разрушением структуры, образованной макромолекулами. Чем больше размеры макромолекул, тем при меньших концентрациях проявляются межмолекулярные взаимодействия и начинаются отклонения от ньютоновского закона течения.

Общий вид кривой течения неньютоновской жидкости показан на рис. 10.4. В области малых значений P и du/dx кривая имеет прямолинейный участок, т. е. раствор в этих условиях течет как ньютоновская жидкость, обладающая большой вязкостью $\eta_0 = \text{ctg } \alpha_1$. Постоянство вязкости на этом участке объясняется тем, что при малых значениях P процессы ориентации и деформации макромолекул не влияют на вязкость жидкости. Этот начальный участок кривой может быть настолько малым, что его не всегда удается обнаружить (рис. 10.3, кривая 1). Вязкость η_0 , соответствующая малым значениям P , может быть

настолько велика, что материал можно считать твердым телом, не обнаруживающим течения при напряжениях сдвига (рис. 10.3, кривая 2) меньших P_k (предельного статического напряжения).

При возрастании напряжения сдвига все в большей степени начинают происходить процессы ориентации и деформации макромолекул и разрушения структуры. При этом вязкость уменьшается (рис. 10.4) и в некоторой точке достигает постоянного минимального значения — предельной вязкости $\eta_\infty = \text{ctg } \alpha_2$, отвечающей течению жидкости и возможно более полным ориентации и деформации макромолекул или разрушению структуры. При измерениях вязкости растворов полимеров используются в основном ротационные и капиллярные вискозиметры. Главное преимущество ротационных вискозиметров перед капиллярными заключается в постоянстве скорости сдвига в зазоре между статором и ротором.

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ

Полиэлектролиты — высокомолекулярные соединения, содержащие ионогенные группы, способные в растворах распадаться на ионы. По природе содержащихся ионогенных групп они разделяются на три класса — поликислоты, полиоснования и полиамфолиты. Полиамфолиты содержат одновременно кислотные и основные группы. В растворах, вследствие ионизации ионогенных групп, молекулы полиэлектролитов могут испытывать значительные электростатические взаимодействия, что приводит к сильной деформации гибких макромолекул. Электростатические взаимодействия в растворах поликислот и полиоснований тем сильнее, чем выше степень ионизации, зависящая от pH среды, причем в солевой форме поликислоты и полиоснования ионизированы сильнее.

Степень ионизации слабого полиэлектролита, содержащего P ионизируемых групп в макромолекуле, зависит от констант ионизации функциональных групп. В растворе такого электролита присутствуют молекулы со всеми промежуточными степенями ионизации от нейтральных до полностью ионизированных молекул. С увеличением числа ионизированных групп в макромолекуле распределение по степени ионизации сужается и можно допустить, что каждая молекула обладает некоторым средним зарядом z и средней степенью ионизации $\alpha = z/P$. В общем виде, например для поликислоты, зависимость pH раствора от степени ионизации выражается уравнением

$$\text{pH} = \text{p}K_0 + \text{p}K_\alpha + \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}, \quad (10.9)$$

где

$$\text{p}K_\alpha = \frac{0,434 dW_{эл}}{KTdz},$$

где $dW_{эл}/dz$ — работа удаления одного протона от z -кратно ионизированной макромолекулы.

Введение низкомолекулярной соли в раствор полиэлектролита приводит к образованию около заряженных макромолекул ионных оболочек из противоионов, которые экранируют взаимодействие зарядов по цепи и вызывают уменьшение $W_{эл}$ и ΔpK_{α} . Однако даже при очень высокой ионной силе раствора сохраняются электростатические взаимодействия между ближайшими по цепи заряженными группами. Поэтому кривые потенциометрического титрования полиэлектролитов даже в концентрированном растворе низкомолекулярной соли отличаются от кривых титрования соответствующих низкомолекулярных аналогов.

На основании уравнения (10.9) можно записать:

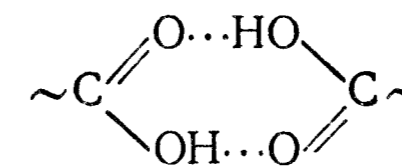
$$pK = pK_0 + \Delta pK_{\alpha} = pH - \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}, \quad (10.10)$$

Представляя кривую титрования поликислоты в виде зависимости $[pH - \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}]$ от α и экстраполируя эту зависимость в область малых α , при $\alpha=0$ можно получить $pK = pK_0$, т. е. характеристическую константу диссоциации функциональной группы поликислоты $pK_{хар}$.

Для каждого полиамфолита, содержащего в цепи кислотные и основные группы, существует определенное, зависящее от его состава, значение pH, при котором число положительных и отрицательных зарядов в цепи равны. Иными словами, суммарный заряд полиамфолита в этой *изоэлектрической точке* (ИЭТ) равен нулю. При pH ниже ИЭТ в цепи начинают преобладать положительные заряды. При достаточно низком pH ионизация всех кислотных групп оказывается подавленной и полиамфолит превращается в полиоснование. Наоборот, при pH выше ИЭТ полиамфолит превращается в поликислоту.

Степень ионизации, а в случае полиамфолита — удаленность от ИЭТ, сильно влияет на конфигурацию обычных линейных полиэлектролитов, приводя к разворачиванию макромолекул и увеличению их линейных размеров (явление полиэлектролитного набухания). Поскольку о размерах макромолекул можно судить по предельному числу вязкости $[\eta]$, пропорциональной объему клубков, степень набухания полиэлектролита можно оценивать по изменению $[\eta]$ в зависимости от степени ионизации. Так, при полной ионизации полиметакриловой кислоты $[\eta]$ может возрасти на два порядка, чему соответствует увеличение линейных размеров клубков в 5—6 раз. В определенных условиях (при полном подавлении ионизации) можно наблюдать эффекты, противоположные полиэлектролитному набуханию, обусловленные наличием в ионогенных группах подвиж-

ных атомов водорода, способных образовывать водородную связь. Возникновение таких связей (например, карбоксил-карбоксильных)



может привести к образованию «внутрицепной вулканизационной сетки». В макромолекулах полиамфолитов вблизи ИЭТ могут наряду с водородными возникать и внутрицепные солевые связи, также приводящие к замораживанию конфигураций клубков и свертыванию цепей. На кривых потенциометрического титрования для таких полиамфолитов вблизи ИЭТ появляется область нерастворимости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа 10.1. Изучение кинетики набухания сшитых полимеров

Цель работы: определить изменение степени набухания резины на основе бутадиенового каучука в двух растворителях во времени и рассчитать константы набухания.

Образцы и реактивы: резины на основе бутадиенового каучука (пластина толщиной 2 мм), толуол и гептан или ксилол и гексан.

Приборы и принадлежности: торсионные весы типа ВТ с рабочей шкалой на 500 мг, S-образный крючок из тонкой проволоки, секундомер, бюксы емкостью 50 см³ (2 шт.), пинцет, ножницы.

Порядок работы: 1) изучение кинетики набухания образцов резины в двух различных растворителях; 2) построение кинетических кривых набухания и расчет констант набухания.

Методика работы. Из резиновой пластины вырезают две прямоугольные полоски массой от 50 до 80 мг. На коромысле 4 торсионных весов (рис. 10.5) закреплено кольцо 5, на которое надевают S-образный крючок 6 из тонкой проволоки, и определяют нулевую точку весов m' (значение должно находиться в интервале от 0 до 50 мг). Нулевую точку весов необходимо периодически проверять и при измерении текущих значений масс $m(\tau)$ набухших образцов резины. Образец резины надевают на нижний конец крючка 6 и закрепляют на кольце 5. Включают весы и рычагом 8 стрелку весов 3 передвигают до тех пор, пока не произойдет совмещения риски 2 с нулевой риской 1 (см. рис. 10.5), при этом на шкале весов фиксируется значение $(m' + m_0)$, где m_0 — навеска резины. После взвешивания крючок с образцом резины помещают в бюкс, содержащий 5 см³ одного из растворителей, одновременно включая секундомер. Бюкс герметично закрывают, образец выдерживают в рас-

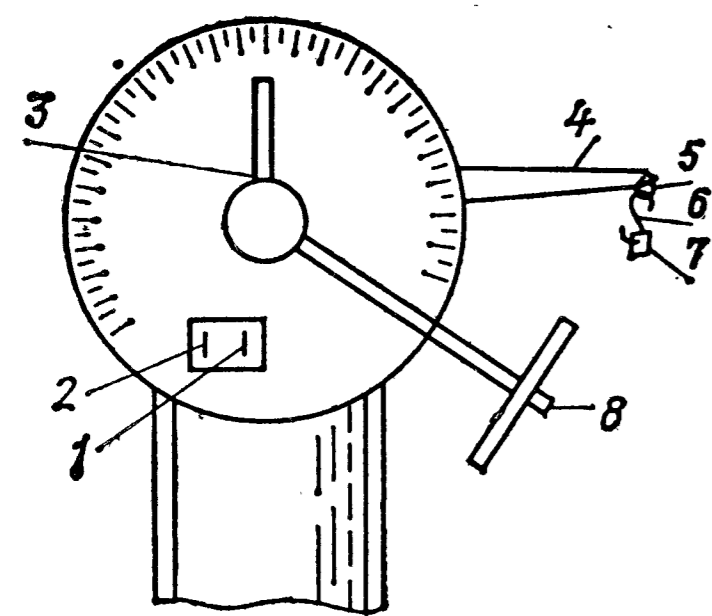


Рис. 10.5. Схема торсионных весов типа ВТ:

1 — нулевая риска; 2 — риска; 3 — стрелка; 4 — коромысло; 5 — кольцо; 6 — крючок; 7 — образец; 8 — рычаг

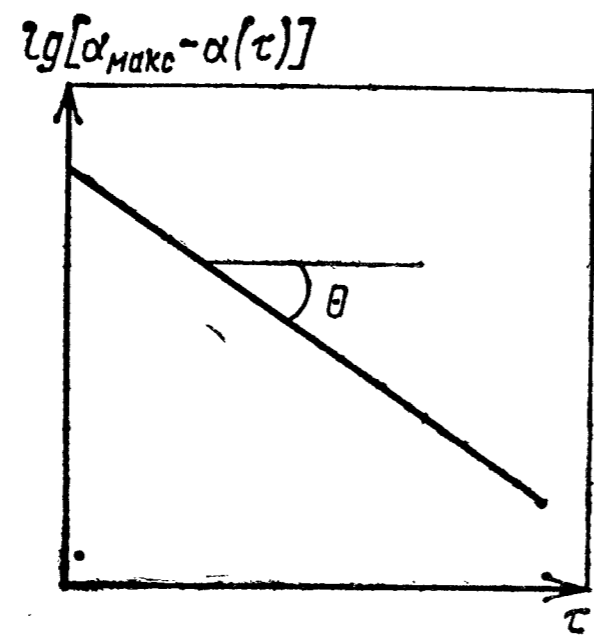


Рис. 10.6. Анаморфоза кинетической кривой

творителе в течение 5 мин, затем вынимают из бюкса пинцетом, излишки растворителя с поверхности образца удаляют фильтровальной бумагой и взвешивают на торсионных весах ВТ. При этом фиксируется показание прибора a , равное текущему значению массы образца [$m' + m$ ($\tau = 5$ мин)]. После взвешивания набухший образец снова опускают в бюкс с растворителем и включают секундомер. Время выдержки образца устанавливают 5 мин. В дальнейшем время набухания устанавливается равным 5, 5, 10, 10, 10, 10, 15, 15 мин и далее, если требуется, по 15 мин. Измерения прекращают, когда различия в массах набухшего образца для трех последних измерений не превышают 3 мг.

Затем проводят аналогичные измерения со вторым образцом резины и другим растворителем.

Результаты опытов вносят в табл. 10.1.

Обработка результатов. Для количественной характеристики набухания рассчитывают степень набухания для каждого фиксированного значения времени τ :

$$\alpha(\tau) = \frac{m(\tau) - m_0}{m_0}$$

Затем рассчитывают $\alpha_{\text{макс}} - \alpha(\tau)$ и $\lg[\alpha_{\text{макс}} - \alpha(\tau)]$. Полученные данные вносят в таблицу. Константа набухания K связана с текущими значениями $\alpha(\tau)$ соотношением

$$\lg[\alpha_{\text{макс}} - \alpha(\tau)] = \lg \alpha_{\text{макс}} - 0,434K\tau,$$

где $\alpha_{\text{макс}}$ — максимальная степень набухания образца, которая соответствует $\alpha(\tau)$ для последнего измерения или которую находят по зависимости $\alpha(\tau) = f(\tau)$ (рис. 10.6).

Строят на одном графике зависимости $\lg[\alpha_{\text{макс}} - \alpha(\tau)]$ от времени τ (в с) для двух растворителей. По тангенсу угла наклона

Таблица 10.1. Форма записи результатов

Время набухания τ , мин	Показания прибора $a = m' + m(\tau)$, мг	Масса набухшего образца $m(\tau)$, мг	$\alpha(\tau)$	$\alpha_{\text{макс}} - \alpha(\tau)$	$\lg[\alpha_{\text{макс}} - \alpha(\tau)]$

полученной прямой определяют константу набухания в исследованном растворителе.

Задание. Сопоставить кинетические кривые набухания образцов резины в двух растворителях и объяснить наблюдаемые различия.

Работа 10.2. Определение некоторых структурных параметров сетки сшитого полимера методом равновесного набухания

Цель работы: определить содержание золь-фракции в сшитом полимере и рассчитать структурные параметры сетки.

Образцы и реактивы: резина на основе бутадиенового каучука (пластина толщиной 1 мм), ацетон, бензол (или толуол, гексан), фильтровальная бумага.

Приборы и принадлежности: аппарат Сокслета, воздушный термостат, бюксы на 5 (4 шт.) и 100 см³, пинцет, аналитические весы, ножницы, тонкая проволока.

Порядок работы: 1) экстрагирование полимера ацетоном и бензолом; 2) расчет структурных параметров сетки сшитого полимера.

Методика работы. Из резиновой пластины вырезают четыре образца массой около 0,1 г и взвешивают на аналитических весах (m_0). Затем образцы нанизывают на тонкую проволоку, разделяя гофрированными прокладками из фильтровальной бумаги (на которых записывают номер образца), и помещают в аппарат Сокслета для экстрагирования ацетоном в течение 18 ч. При прерывании процесса экстрагирования необходимо следить за тем, чтобы образцы были полностью покрыты растворителем. Для исключения окисления образцов на свету экстракторы снаружи обертывают темной бумагой. После экстрагирования проволочку с образцами извлекают из экстрактора, помещают на фильтровальную бумагу, сушат в термостате при 60 °С в течение 2 ч и после 30 мин выдержки при комнатной температуре взвешивают (m_a). Затем аналогичным образом проводят экстрагирование образцов бензолом в другом аппарате Сокслета в течение 16 ч. В начале опыта и через каждые 3 ч экстрактор продувают инертным газом в течение 30 мин. По окончании экстрагирования образцы извлекают, помещают

Таблица 10.2. Форма записи результатов

№ п/п	m_0 , г	m_a , г	m_n , г	m_0 , г	A_s	S

в бюкс с 50 см³ бензола и оставляют в темноте на 2 ч. После этого образцы по одному извлекают пинцетом из бюкса, осторожно промокают (пока не будет пятен растворителя) и сразу же помещают в заранее взвешенный бюкс. Бюксы с образцами взвешивают и находят массу набухшего образца m_n . Бюксы открывают (защищая от света) и оставляют в вытяжном шкафу на 8—10 ч, затем сушат при 60 °С в течение 2 ч и взвешивают через 30 мин (m_0). Результаты измерений вносят в табл. 10.2.

Обработка результатов. Количество ацетонового экстракта A_s (в %) находят по формуле

$$A_s = \frac{m_0 - m_a}{m_0} \cdot 100.$$

Количество бензольного экстракта (в %) соответствует содержанию золь-фракции S :

$$S = \frac{m_a - m_0}{m_a} \cdot 100.$$

Величину S находят как среднее арифметическое значение из четырех измерений.

Затем определяют равновесную степень набухания по формуле $\alpha = (m_n - m_a) / m_a$ и долю сухого полимера в набухшем геле $V_r = 1/\alpha$.

Степень сшивания полимера определяют по экспериментально полученному значению золь-фракции по формуле

$$j = \frac{1}{S + \sqrt{S}}$$

и долю активных цепей по формуле

$$V_c = (1 - S)^2 (1 - 2jS) (1 + jS).$$

Задание. Объяснить, на чем основано определение структурных параметров сетки сшитого полимера.

Работа 10.3. Изучение реологических свойств растворов полимера

Цель работы: построить кривую течения раствора полимера и определить эффективную вязкость его раствора.

Образцы и реактивы: водорастворимый полимер (поливиниловый спирт или 2%-й раствор полиакриламида), дистиллированная вода, глицерин.

Таблица 10.3. Форма записи результатов

Жидкость	Продолжительность трех оборотов цилиндра τ , с				Нагрузка q , г	Частота вращения N , об/с
	τ_1	τ_2	τ_3	τ_{cp}		

Приборы и принадлежности: ротационный вискозиметр с коаксиальными цилиндрами, мерный цилиндр на 100 см³, секундомер, стакан на 200 см³, часовое стекло, стеклянная палочка

Порядок работы: 1) приготовление раствора полимера; 2) определение вязкости стандартной ньютоновской жидкости — глицерина; 3) определение вязкости рабочего раствора полимера; 4) построение кривых течения растворов полимера; 5) определение эффективной вязкости раствора полимера.

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.

Сначала на вискозиметре измеряют вязкость стандартной ньютоновской жидкости — глицерина. Глицерин заливают между цилиндрами, снимают наружный цилиндр и по градуированным делениям внутреннего цилиндра измеряют глубину погружения цилиндра в жидкость h . Собирают прибор и устанавливают стрелку на нулевое деление, устанавливают минимальный груз и, опустив фиксатор шкива, приводят внутренний цилиндр во вращение. По секундомеру замеряют 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 стационарного движения цилиндра (после трех-четырех оборотов цилиндра). По окончании измерений закрепляют фиксатор. При каждой нагрузке проводят не менее трех измерений. Затем увеличивают нагружение и повторяют опыт. Измерения продолжают, увеличивая нагружение до тех пор, пока удастся достаточно точно фиксировать время трех оборотов. Результаты измерений вносят в табл. 10.3.

Обработка результатов. Значение вязкости рассчитывают по уравнению Ньютона, которое применительно к исследованиям на ротационном вискозиметре имеет вид:

$$N = k \frac{q}{\eta},$$

где N — частота вращения внутреннего цилиндра вискозиметра; q — нагрузка, под действием которой происходит вращение; k — константа вискозиметра, зависящая от его размеров и глубины погружения внутреннего цилиндра в жидкость [$k=f(h)$] (для стандартной жидкости находится по градуировочному графику, прилагаемому к вискозиметру); η — вязкость.

На основании полученных данных строят кривые течения стандартной жидкости (глицерина) и раствора полимера в координатах $N—q$. Отрезок, отсекаемый на оси абсцисс на графике для стандартной жидкости, соответствует значению силы течения в координатах прибора.

По градуировочной кривой $k=f(h)$, прилагаемой к вискозиметру, определяют значение k для стандартной жидкости и исследуемого раствора полимера и рассчитывают

$$\eta = k(q/N).$$

Затем находят вязкость стандартной жидкости и эффективную вязкость для разных нагрузок q и строят график в координатах η от q .

Задание. Оценить эффективную вязкость раствора полимера; проанализировать полученную кривую течения раствора полимера и определить к какому типу жидкостей он относится.

Работа 10.4. Определение константы диссоциации полиакриловой кислоты

Цель работы: оценить константу диссоциации полиакриловой кислоты методом потенциометрического титрования.

Образцы и реактивы: полиакриловая кислота, бидистиллят, 0,1 н. раствор гидроксида натрия.

Приборы и принадлежности: потенциометр со стеклянным и каломельным электродами, магнитная мешалка, микробюретка на 10 см³, стакан емкостью 100 см³, часовое стекло, шпатель.

Порядок работы: 1) проведение потенциометрического титрования водного раствора полиакриловой кислоты; 2) определение степени диссоциации поликислоты α при различных значениях pH; 3) построение графика зависимости $pK=f(\alpha)$ и определение константы диссоциации.

Методика работы. В стакан помещают 20 см³ бидистиллята и растворяют в нем навеску полиакриловой кислоты (0,006—0,01 г). Стакан устанавливают на магнитную мешалку титровального столика pH-метра, погружают электроды и титруют 0,1 н. раствором NaOH. Раствор NaOH приливают по 2—3 капли, но не более 0,5 см³ за один прием, выдерживают 0,5 мин при непрерывном перемешивании и измеряют pH по показаниям прибора. Затем приливают новую порцию NaOH и повторяют измерение. Титрование проводят до достижения раствором поликислоты значения $pH \approx 11$.

Результаты измерений вносят в табл. 10.4.

Таблица 10.4. Форма записи результатов

№ п/п	Объем раствора NaOH, см ³	pH	α	$1-\alpha$	$\frac{\alpha}{1-\alpha}$	$\lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$	$pH - \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$

Обработка результатов. На основании полученных данных строят кривую потенциометрического титрования в координатах $pH—V$ (где V — объем добавленной щелочи). Принимают, что в отсутствие щелочи степень диссоциации слабой кислоты $\alpha=0$, а в точке полной нейтрализации $\alpha=1$. Кроме того, допускают наличие прямой зависимости между количеством добавленной щелочи V и α . Далее заполняют остальные графы таблицы. По данным таблицы строят график зависимости $pH - \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$

от α . Константу диссоциации pK_a поликислоты определяют экстраполяцией построенной зависимости к $\alpha=0$.

Задание. Объяснить зависимость pK от α поликислоты и оценить константу диссоциации поликислоты.

Работа 10.5. Определение изоэлектрической точки полиамфолита

Цель работы: определение изоэлектрической точки полиамфолита — сополимера 2-метил-5-винилпиридина с акриловой кислотой.

Образцы и реактивы: сополимер 2-метил-5-винилпиридина и акриловой кислоты (соотношения 10 : 90 или 20 : 80), бидистиллят, 0,1 н. раствор гидроксида натрия, 0,1 н. раствор соляной кислоты.

Приборы и принадлежности: потенциометр со стеклянным и каломельным электродами, магнитная мешалка, термостат, вискозиметр Оствальда, секундомер, стаканы емкостью 100 см³ (2 шт.), пипетки на 10 см³, часовое стекло, шпатель.

Порядок работы: 1) приготовление растворов сополимера с различными значениями pH; 2) определение вязкости приготовленных растворов сополимера; 3) определение изоэлектрической точки полиамфолита.

Методика работы. В два стакана помещают по 50 см³ бидистиллята и по 0,25 г сополимера одинакового состава. После растворения навесок один из стаканов устанавливают на магнитную мешалку, опускают в него электроды и титруют 0,1 н. раствором NaOH последовательно до значений $pH=7, 8, 9, 10, 11$. По достижении каждого значения pH пипеткой отбирают по 10 см³ раствора и переносят в сухой вискозиметр, установленный в термостате при 20 °С, для измерения вязкости. Через

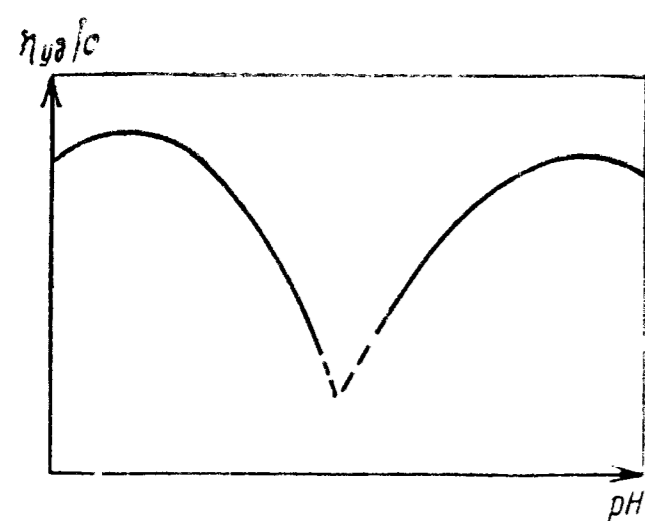


Рис. 10.7. Кривая зависимости удельной вязкости раствора полиамфолита от рН раствора

1—2 мин после термостатирования раствора определяют по секундомеру время его истечения, которое измеряют не менее 3 раз и за окончательный результат принимают среднеарифметическое из трех измерений. Затем вынимают вискозиметр, выливают из него раствор и заполняют снова раствором полиамфолита со следующим значением рН. По окончании измерений вискозиметр тщательно промывают и измеряют время истечения чистого растворителя — бидистиллята (измерения проводят не менее 3 раз). После этого вискозиметр сушат. Второй стакан устанавливают на магнитную мешалку, погружают в него электроды и титруют раствор сополимера 0,1 н. HCl последовательно до рН=4, 3,5, 3, 2,5. По достижении каждого значения рН пипеткой отбирают по 10 см³ раствора, переносят в сухой вискозиметр, термостатируют и измеряют время истечения раствора. В конце работы тщательно промывают вискозиметр и повторно определяют время истечения бидистиллята. Результаты измерений вносят в табл. 10.5.

Обработка результатов. Относительную и удельную вязкость растворов полимера для различных значений рН растворов рассчитывают по формулам

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\tau_p}{\tau_0}; \quad \eta_{\text{уд}} = \frac{\tau_p - \tau_0}{\tau_0}$$

Здесь τ_0 — время истечения растворителя (бидистиллята).

По данным таблицы строят кривую зависимости удельной вязкости от рН исследуемых растворов и по минимуму на кривой находят изоэлектрическую точку данного полиамфолита (рис. 10.7).

Задание. Проанализировать зависимость вязкости раствора полиамфолита от его рН и объяснить наблюдаемые изменения.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Перечислите признаки истинных растворов полимеров.
2. Каковы особенности термодинамики растворения полимеров?
3. Дайте определение ограниченному и неограниченному набуханию полимеров.
4. Охарактеризуйте основные особенности процесса набухания полимеров.
5. Чем обуславливается полиэлектролитное набухание полимера?

Таблица 10.5. Форма записи результатов

№ п/п	рН раствора	Время истечения раствора τ_p , с	$\eta_{\text{отн}}$	$\eta_{\text{уд}}$

6. Как зависит вязкость раствора полиамфолита от рН? Что такое изоэлектрическая точка полиамфолита?
7. Охарактеризуйте основные типы реологического поведения растворов полимеров.
8. Каковы различия в кривых течения ньютоновских и неньютоновских жидкостей?
9. Каково практическое значение растворов полимеров, какую роль они играют в технологических процессах синтеза и переработки полимеров?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Тагер А. А. Физикохимия полимеров. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1978. С. 265—399.
- Цветков В. Н., Эскин В. Б., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворе. М.: Наука, 1964. С. 44—76, 162—200.
- Моравец Г. Макромолекулы в растворе: Пер. с англ./Под ред. В. В. Коршака и И. А. Турского. М.: Мир, 1967. С. 266—288.
- Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии/Под ред. С. С. Воюцкого и Р. М. Панич. М.: Химия, 1974. С. 129—135.

ГЛАВА II

МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА И МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИМЕРА

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

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

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАССЫ ПОЛИМЕРОВ

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

Среднечисловая молекулярная масса \bar{M}_n определяется отношением общей массы образца полимера к общему числу макромолекул:

$$\bar{M}_n = M_1 \frac{N_1}{\sum_i N_i} + M_2 \frac{N_2}{\sum_i N_i} + \dots + M_i \frac{N_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i M_i N_i}{\sum_i N_i} = \sum_i n_i M_i, \quad (11.1)$$

где N_1, N_2, \dots, N_i — число макромолекул с молекулярными массами соответственно M_1, M_2, \dots, M_i ; i — порядковый номер фракции; $n_i = N_i / \sum N_i$ — числовая доля фракции с молекулярной массой M_i в смеси.

Среднечисловую молекулярную массу определяют по данным измерений, в результате которых вклад группы макромолекул, имеющих определенную молекулярную массу, в измеряемый показатель пропорционален числу молекул в этой группе. Для определения \bar{M}_n используют метод концевых групп и термодинамические методы (эбулиоскопия, криоскопия, осмометрия).

Среднемассовая молекулярная масса \bar{M}_w учитывает массовую долю каждой фракции с молекулярной массой M_i в смеси:

$$\begin{aligned} \bar{M}_w &= M_1 \frac{N_1 M_1}{\sum_i N_i M_i} + M_2 \frac{N_2 M_2}{\sum_i N_i M_i} + \dots + M_i \frac{N_i M_i}{\sum_i N_i M_i} = \\ &= \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \sum_i w_i M_i, \end{aligned} \quad (11.2)$$

где $w_i = N_i M_i / \sum N_i M_i$ — массовая доля молекул с молекулярной массой M_i в смеси.

Среднемассовая молекулярная масса является результатом измерений, при которых вклад каждой группы молекул, имеющих определенную молекулярную массу, пропорционален массе молекул этой группы. Для определения среднемассовой молекулярной массы применяются методы светорассеяния и седиментационного равновесия.

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

$$\bar{M}_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2}. \quad (11.3)$$

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

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

$$\bar{M}_\eta = \left(\frac{\sum_i N_i M_i^a}{\sum_i N_i M_i} \right)^{1/a}, \quad (11.4)$$

$$\bar{M} = \left(\frac{\sum_i N_i M_i^{1-b}}{\sum_i N_i M_i} \right)^{1/(1-b)} \quad (11.5)$$

$$\bar{M}_D = \left(\frac{\sum_i N_i M_i^{-b}}{\sum_i N_i M_i} \right)^{1/b}, \quad (11.6)$$

где a и b — константы для данной системы полимер — растворитель при определенной температуре.

Для полимеров, состоящих из различных макромолекул, средние молекулярные массы располагаются в последовательности $\bar{M}_z; \bar{M}_w > \bar{M}_n$.

Средневязкостная молекулярная масса в зависимости от значений константы a в уравнении (11.4) может принимать следующие значения: при $a=1$ $\bar{M}_\eta = \bar{M}_w$, при $a < 1$ $\bar{M}_w > \bar{M}_\eta > \bar{M}_n$, при $1 < a < 1,7$ $\bar{M}_z > \bar{M}_\eta > \bar{M}_w$.

Для однородных по молекулярной массе образцов полимеров $\bar{M}_w = \bar{M}_\eta = \bar{M}_n$, а для полидисперсных — неоднородных по молекулярной массе образцов $\bar{M}_w > \bar{M}_\eta > \bar{M}_n$.

Метод анализа концевых групп

Метод основан на определении концевых функциональных групп (гидроксильных, карбоксильных, аминных и др.), меченых фрагментов инициаторов (пероксидных, азосоединений и др.) или отдельных атомов в макромолекулах (хлор, бром, сера и др.).

Метод применяется в основном для анализа линейных полимеров, полученных поликонденсацией или полиприсоединением. Его можно применять также для анализа полимеров, полученных радикальной полимеризацией, при наличии у них доступных анализу концевых групп (например, меченых инициаторов и передатчиков цепи). При этом следует учитывать механизм обрыва и возможность передачи цепи на мономер, поскольку

они могут менять число концевых групп, приходящихся на макромолекулу, а также возможность изменения характера концевых групп в процессе получения и выделения полимера. Поскольку доля концевых групп в макромолекулах мала, их анализ проводят с помощью точных методов. Концевые группы определяют химическими и физическими методами (спектроскопическими, калориметрическими, радиометрическими и др.). С увеличением молекулярной массы полимера доля концевых групп в макромолекуле уменьшается и точность химического метода снижается. Обычно химический метод позволяет определять $\bar{M}_n \leq 5 \cdot 10^4$.

По данным анализа концевых групп среднечисловую молекулярную массу определяют по формуле

$$\bar{M}_n \leq 5 \cdot 10^4 \frac{xy}{z}, \quad (11.7)$$

где x — число концевых групп, приходящихся на макромолекулу; y — молекулярная масса концевой группы; z — экспериментально найденное содержание концевых групп.

Определение молекулярной массы полиэфиров

Макромолекулы полиэфиров имеют карбоксильные и гидроксильные концевые группы. Молекулярную массу полиэфиров находят по кислотному (К. Ч.) и гидроксильному (Г. Ч.) числам (см. работы 3.1 и 6.1) по формулам

$$\bar{M}_n = \frac{56,11 \cdot 1000}{\text{К. Ч.}}; \quad \bar{M}_n = \frac{56,11 \cdot 1000}{\text{Г. Ч.}}$$

Наличие в полиэфире некоторого количества макромолекул, имеющих на концах две карбоксильные или две гидроксильные группы, может привести к неточности при расчете молекулярной массы. Поэтому для получения более точных значений молекулярной массы определяют содержание обеих концевых групп, а молекулярную массу рассчитывают по формуле

$$\bar{M}_n = \frac{56,11 \cdot 2 \cdot 1000}{\text{К. Ч.} + \text{Г. Ч.}}$$

Определение молекулярной массы полиамидов

Полиамиды содержат аминные и карбоксильные концевые группы. Молекулярную массу полиамидов определяют по аминному (А. Ч.) и кислотному (К. Ч.) числам (см. работы 4.5 и 3.1), пользуясь соотношениями

$$\bar{M}_n = \frac{36,5 \cdot 1000}{\text{А. Ч.}}; \quad \bar{M}_n = \frac{56,11 \cdot 1000}{\text{К. Ч.}}$$

Для сведения к минимуму неточностей в определении молекулярной массы полимеров по одной концевой группе расчет проводят по обеим концевым группам. Если аминное число выражено в мг КОН на 1 г полимера, то молекулярную массу рассчитывают по формуле

$$\bar{M}_n = \frac{56,11 \cdot 2 \cdot 1000}{\text{А. Ч.} + \text{К. Ч.}}$$

Определение молекулярной массы эпоксидных смол

Макромолекулы эпоксидных смол имеют эпоксидные концевые группы. Молекулярную массу линейной эпоксидной смолы рассчитывают по содержанию эпоксидных групп (Θ) (см. работу 5.2):

$$\bar{M}_n = (43 \cdot 2 \cdot 1000) / \Theta.$$

Термодинамические методы

Термодинамические методы определения молекулярных масс полимеров основаны на законах термодинамики разбавленных растворов полимеров, когда система полимер — растворитель находится в статическом равновесии. Растворы полимеров обычно применяемых концентраций не подчиняются термодинамическим законам, справедливым для идеальных растворов, поэтому результаты измерений во всех термодинамических методах необходимо экстраполировать к бесконечному разбавлению. В основе термодинамических методов лежит пропорциональность коллигативных свойств растворов (повышение температуры кипения, понижение температуры замерзания, осмотическое давление и др.) числу молекул растворенного вещества. Поэтому термодинамические методы позволяют определять среднечисловую молекулярную массу полимера. По мере того, как концентрация растворенного полимера в разбавленных растворах приближается к нулю, активность растворенного полимера становится пропорциональной его мольной доле. Поэтому в очень разбавленных растворах понижение активности растворителя равно мольной доле растворенного полимера. Измерив понижение активности растворителя при известной массовой концентрации растворенного полимера, рассчитывают его молекулярную массу. Принципиально можно измерить активность растворителя по отношению P/P_0 , где P — равновесное давление паров растворителя над раствором полимера, а P_0 — равновесное давление паров над чистым растворителем при той же температуре. Прямое экспериментальное определение P/P_0 затруднено, поэтому используют косвенные методы — криоскопию, эбулиоскопию, осмометрию. Криоскопический метод основан на определении \bar{M}_n по понижению температуры замерзания раствора полимера. Эбулиоскопический метод определения \bar{M}_n основан на оценке повышения температуры кипения раствора полимера. Осмометрический метод основан на определении \bar{M}_n по изменениям осмотического давления раствора полимера.

Криоскопический метод. Основой криоскопического метода определения молекулярной массы полимера является закон Рауля. В соответствии с законом Рауля связь между среднечисловой молекулярной массой полимера и понижением температуры замерзания ΔT_k , при котором активность растворителя

Таблица 11.1. Криоскопические константы различных растворителей

Растворитель	Температура плавления, °С	$K_k \cdot 10^{-3}$ °С/моль	Растворитель	Температура плавления, °С	$K_k \cdot 10^{-3}$, °С/моль
Ацетон	-95,4	2,4	Нитробензол	6,9	5,7
Бензол	5,5	5,1	Серная кислота	4,8	-39,5
Вода	0	1,8	Уксусная кислота	3,9	16,6
Диметилсульфоксид	18,4	4,8	Хлороформ	4,9	-63,2
Диоксан	11,7	4,6	Циклогексанол	38,2	23,6
o-Крезол	5,6	30,0	Тетрахлорид углерода	3,0	23,8— 28,6
n-Крезол	7,0	37,0			
Муравьиная кислота	2,8	8,4			

в растворе полимера близка к активности чистого растворителя при температуре его плавления, выражается зависимостью

$$\lim (\Delta T_k/c)_{c \rightarrow 0} = (RT^2/\rho L_k) (1/\bar{M}_n), \quad (11.8)$$

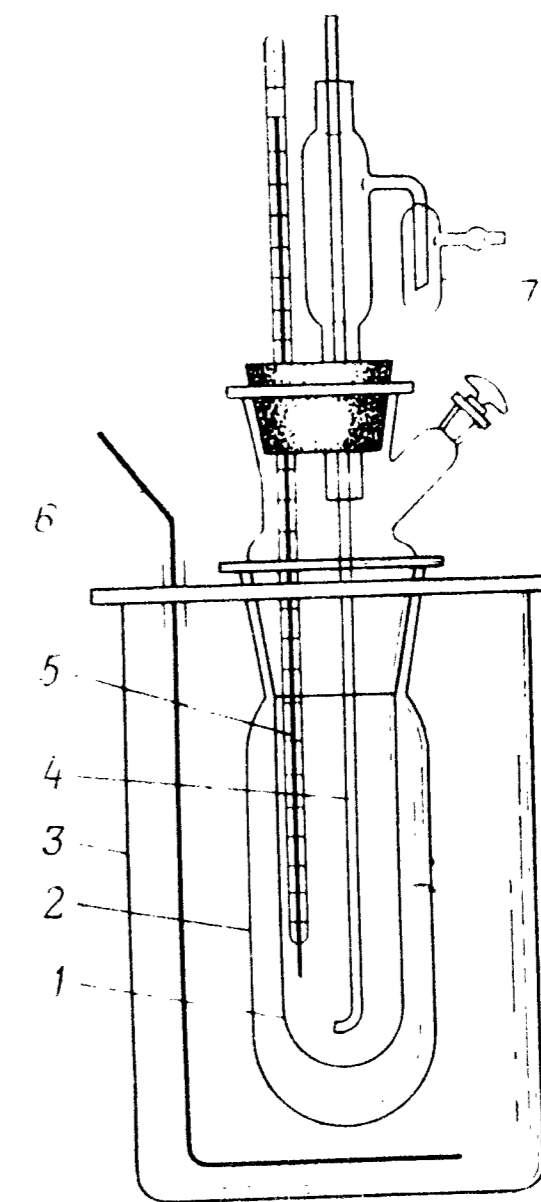
где c — концентрация полимера; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура; ρ — плотность растворителя; L_k — теплота плавления.

Величина $RT^2/1000L_k$, являющаяся мерой понижения температуры плавления, обусловленного присутствием в растворе 1 моля растворенного полимера, называется криоскопической постоянной K_k . Значения криоскопических констант различных растворителей приведены в табл. 11.1. На основании измерений ΔT_k при нескольких концентрациях раствора полимера определяют отношение $\Delta T_k/c$ и строят зависимость $(\Delta T_k/c) = f(c)$. Экстраполяцией полученной прямой к бесконечному разбавлению определяют искомое значение $(\Delta T_k/c)_{c \rightarrow 0}$ и рассчитывают \bar{M}_n по формуле $\bar{M}_n = K_k / (\Delta T_k/c)_{c \rightarrow 0}$ (см. работу 11.1).

Границы применения криоскопического метода определяются точностью измерения температурной депрессии ΔT_k . Метод позволяет определять молекулярные массы полимеров до $(2-2,5) \cdot 10^5$ (при использовании термометра Бекмана) и до $5 \cdot 10^4$ (при использовании термистров).

Для определения молекулярных масс низкомолекулярных полимеров используют криоскопы. Простейший криоскоп показан на рис. 11.1. В криоскопической ячейке с боковым отводом 1 укреплены термометр Бекмана 5 и механическая мешалка 4. В качестве воздушной рубашки используется пробирка 2. При работе с гигроскопическими растворителями к муфте, в которой вращается мешалка, присоединяют поглотитель с серной кислотой 7. Криоскопическая ячейка с рубашкой размещается в стакане 3 с охлаждающей смесью, температуру которой поддерживают на 2—3 °С ниже температуры кристаллизации растворителя. В стакане 3 укреплена мешалка 6.

Рис. 11.1. Прибор для определения молекулярной массы полимеров криоскопическим методом:
1 — криоскопическая ячейка с боковым отводом; 2 — пробирка; 3 — стакан; 4, 6 — мешалки; 5 — термометр Бекмана; 7 — поглотитель



Осмометрический метод. Для определения молекулярной массы полимера осмометрическим методом используют осмометр — прибор с разделенными полупроницаемой мембраной камерами для раствора полимера и растворителя. Если раствор полимера отделен в осмометре от чистого растворителя мембраной, проницаемой только для молекул растворителя, то такая система является неравновесной, так как химический потенциал μ растворителя в растворе меньше, чем в чистом растворителе. Если выравнять значения химического потенциала растворителя по обе стороны мембраны, то система становится равновесной. Это достигается приложением внешнего давления к раствору полимера. Такое избыточное давление называют осмотическим давлением π ; оно связано с изменением химического потенциала зависимостью

$$\Delta\mu = -\pi V_1, \quad (11.9)$$

где V_1 — мольный объем растворителя, не зависящий от давления при небольших его изменениях.

При бесконечном разбавлении мольная доля растворенного вещества стремится к нулю:

$$\pi V_1 = -RT \ln x_1 = RT x_2, \quad (11.10)$$

где x_1 , x_2 — соответственно мольные доли растворителя и растворенного вещества.

При этом

$$x_2 \approx c_2 V_1 / M_2, \quad (11.11)$$

где c_2 и M_2 — соответственно концентрация и молекулярная масса растворенного вещества.

При подстановке выражения (11.11) в (11.10) получают уравнение Вант-Гоффа

$$(\pi/c_2)_0 = RT/M_2. \quad (11.12)$$

Приведенное уравнение справедливо для идеальных растворов, а поскольку реальные растворы полимеров, даже очень разбав-

ленные, далеки от идеальных, то к ним применимо уравнение

$$\pi/c_2 = RT/M_2 + Ac_2 + Bc_2^2 + \dots \quad (11.13)$$

где π/c_2 — приведенное осмотическое давление; A, B — вириальные коэффициенты.

Коэффициент A зависит от молекулярной массы полимера и строения макромолекул.

При бесконечном разбавлении уравнение (11.13) принимает вид

$$\lim_{c_2 \rightarrow 0} (\pi/c_2) = (\pi/c) = RT/M_2 \quad (11.14)$$

Предельное значение π/c находят экспериментально измерением осмотического давления растворов при нескольких концентрациях путем графической экстраполяции зависимости $(\pi/c) = f(c)$ к бесконечному разбавлению ($c=0$). Молекулярную массу полимера рассчитывают по формуле

$$\bar{M}_n = RT/(\pi/c) \quad (11.15)$$

(см. работу 11.2).

Метод позволяет определять среднечисловую молекулярную массу, так как осмотическое давление определяется числом молекул полимера.

Осмометрический метод позволяет измерять молекулярную массу полимеров в пределах $3 \cdot 10^4$ — $2 \cdot 10^6$. Этот метод более точен по сравнению с криоскопией и эбулиоскопией, однако несовершенство полупроницаемых мембран может существенно снизить его точность.

На рис. 11.2 показана принципиальная схема осмометра. Осмометр состоит из двух камер, разделенных полупроницаемой мембраной B . Камеры снабжены капиллярами A и B , которые служат для измерения давления. В одну камеру наливают растворитель, а в другую — раствор полимера. Осмотическое давление измеряют методами динамического и статического равновесия. Методом динамического равновесия осмотическое давление раствора определяют как давление, которое необходимо приложить к раствору полимера для сохранения равновесия, если раствор полимера и чистый растворитель разделены полупроницаемой мембраной. Внешнее давление, прилагаемое к жидкости в капилляре B , которое необходимо для сохранения постоянного уровня жидкости в капиллярах A и B , равно осмотическому давлению раствора. Метод статического равновесия сводится к измерению разности уровней жидкости, вызванной перекачкой растворителя в раствор полимера через полупроницаемую мембрану. При установлении равновесия гидростатическое давление, соответствующее этой разности уровней, равно осмотическому давлению раствора, измеренному методом динамического равновесия.

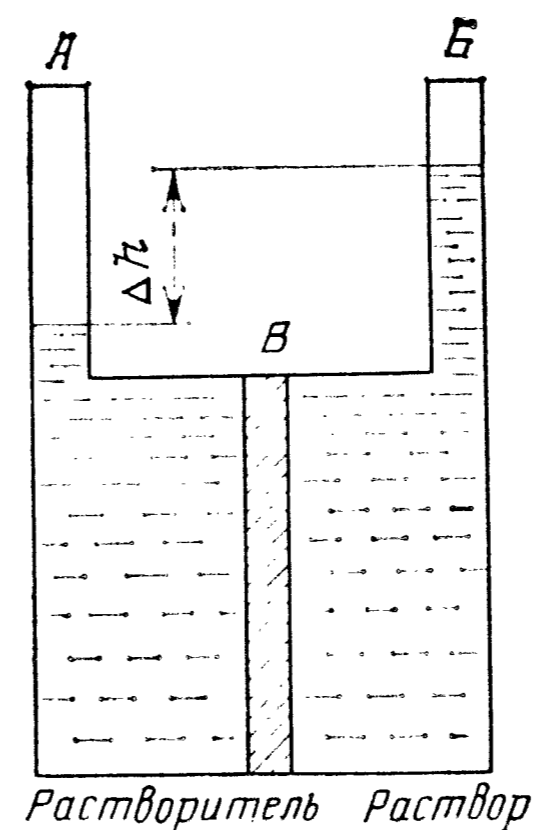


Рис. 11.2. Принципиальная схема осмометра:
 A, B — капилляры; B — полупроницаемая мембрана

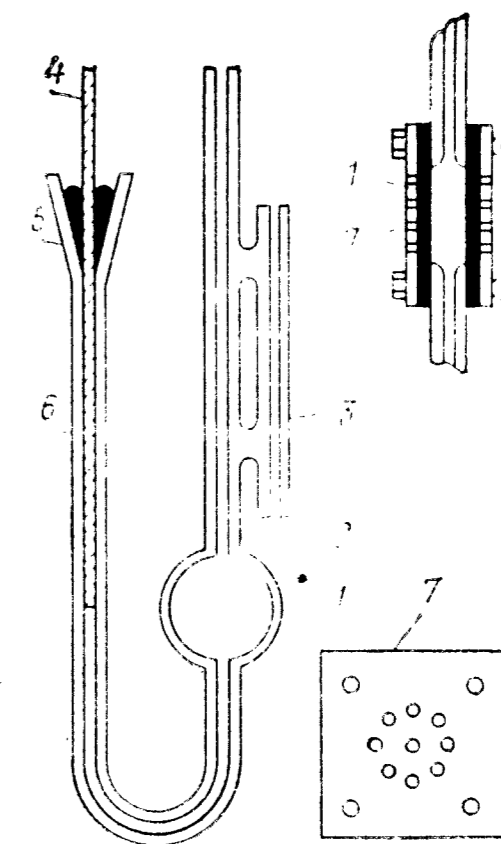


Рис. 11.3. Модифицированный осмометр Цимма — Мейерсона:
1 — ячейка; 2 — измерительный капилляр; 3 — капилляр сравнения; 4 — стержень; 5 — ртутный затвор; 6 — капилляр для заполнения прибора; 7 — латунная пластина

Для измерения осмотического давления применяются осмометры различных конструкций. Наиболее удобным является модифицированный осмометр Цимма — Мейерсона (рис. 11.3). Он состоит из стеклянной ячейки 1 емкостью 3 см^3 , в которую впаяны два капилляра. Капилляр 2 диаметром $0,5 \text{ мм}$ является измерительным, а капилляр 6 диаметром $2,0 \text{ мм}$ служит для заполнения прибора и имеет в верхней части расширение для создания ртутного затвора. Торцевые плоскости ячейки осмометра тщательно отшлифованы. На эти плоскости накладывается полупроницаемая мембрана из пористого стекла или из структурно-однородного целлофана и плотно прижимается двумя перфорированными пластинками 7. Металлический стержень 4, диаметр которого близок к внутреннему диаметру капилляра 6, закупоривает ячейку после ее заполнения раствором полимера и служит для регулирования уровня жидкости в измерительном капилляре 2. Капилляр сравнения 3 показывает уровень растворителя и имеет диаметр, равный диаметру капилляра 2.

Вискозиметрический метод. Характерной особенностью растворов высокомолекулярных соединений является то, что их вязкость значительно превышает вязкость чистого растворителя и пропорциональна изменению молекулярной массы полимера. Изменение вязкости с изменением молекулярной массы растворенного полимера определяется уравнением Штаудингера:

$$M = (1/K) (\eta_{\text{вд}}/c), \quad (11.16)$$

где K — константа, характерная для данного полимераналогичного ряда; $\eta_{уд} = (\eta - \eta_0)/\eta_0$ — удельная вязкость или отношение разности вязкости раствора и растворителя к вязкости растворителя; c — концентрация раствора полимера.

В действительности значение K зависит от молекулярной массы в пределах одного и того же полимергомологического ряда и от природы растворителя. Поэтому формула (11.16) используется лишь для относительных оценок молекулярных масс полимеров. Метод применяется для оценки молекулярных масс линейных и слабо разветвленных макромолекул и не применяется для сильно разветвленных и шарообразных макромолекул.

Вискозиметрический метод определения молекулярных масс не является абсолютным: для каждой системы полимер — растворитель следует сопоставлять результаты, полученные этим методом с данными, найденными абсолютными методами — осмометрией или светорассеянием и применять при этом полимеры, которые имеют очень узкое, либо достоверно установленное молекулярно-массовое распределение. Если же для данной системы полимер — растворитель установлена зависимость между вязкостью и молекулярной массой, то вискозиметрия является самым простым и быстрым методом определения молекулярных масс (см. работу 11.3).

Средневязкостную молекулярную массу полимера определяют по уравнению Марка — Куна — Хаувинка:

$$[\eta] = KM^a, \quad (11.17)$$

где $[\eta]$ — предельное число вязкости, равное $\lim(\eta_{уд}/c)_{c \rightarrow 0}$, см³/г; K и a — постоянные для данной системы полимер — растворитель при определенной температуре.

Величина a характеризует форму макромолекул в растворе. Для плотных клубков $a=0$, для более рыхлых клубков, что характерно для большинства систем полимер — растворитель $0,5 < a < 1$ в зависимости от природы растворителя (в уравнении Штаудингера $a=1$). Максимально вытянутым и жестким макромолекулам соответствуют значения $a > 1$. В пределе стержневидной цепочки отвечают значения $a=2$.

Для определения констант K и a логарифмируют уравнение Марка — Куна — Хаувинка и получают уравнение прямой

$$\lg[\eta] = \lg K + a \lg M. \quad (11.18)$$

Для нескольких узких фракций исследуемого полимера каким-либо независимым методом (осмометрия, светорассеяние и др.) определяют значения $[\eta]$ и M и строят зависимость $\lg[\eta]$ от $\lg M$. По тангенсу угла наклона полученной прямой находят константу a , а по отрезку, отсекаемому прямой на оси $\lg[\eta]$, определяют K . Значения констант для некоторых пар по-

Таблица 11.2. Значения констант K и a в уравнении $[\eta] = KM^a$

Полимер	Растворитель	$T, ^\circ\text{C}$	$K \cdot 10^4$	a	$\bar{M} \cdot 10^{-3}$
Полистирол	Бензол	20	1,23	0,72	1,2—540
		25	2,70	0,66	1,0—2000
Полиэтилен	Толуол	25	1,70	0,69	3,0—1700
		70	6,80	0,68	До 200
	Декалин	135	4,60	0,73	25,0—640
		105	1,76	0,83	11,2—180
Полипропилен	Декалин	135	1,58	0,77	20,0—400
		Поливинилхлорид	Циклогексанон	20	0,14
25	0,11			1,00	16,6—138
Полиметилакрилат	Бензол	30	0,45	0,78	70,0—1600
		30	3,11	0,58	51,5—473
	Толуол	30	3,22	0,68	51,5—473
		30	3,68	0,62	38,1—455
Полиметилметакрилат	Бензол	25	0,47	0,77	70,0—6300
		20	0,60	0,79	20,0—8000
Полибутилакрилат	Ацетон	25	0,72	0,75	50,0—300
		23	0,16	0,81	300—2600
Полибутилметакрилат	Метилэтилкетон	25	0,63	0,80	10,0—5000
		Полиакриламид	Вода	25	3,92
Полиакрилонитрил	Диметилформамид			20	0,99
		Поливинилацетат	Ацетон	30	5,63
Поливиниловый спирт	Бензол			25	3,00
		Полиформальдегид	Диметилформамид	150	4,40
Полиэтиленоксид	Вода			30	1,25
		Поликапроамид	Крезол	25	32,00
Ацетат целлюлозы	Ацетон			25	0,19

лимер — растворитель приведены в табл. 11.2. При использовании справочных данных следует учитывать характеристики систем, для которых были определены константы K и a , и условия опыта, т. е. растворитель, температуру, концентрацию, степень молекулярной однородности полимера (фракционированный или нефракционированный образец). Применимость уравнения Марка — Куна — Хаувинка зависит от степени чистоты, состава и строения полимера, который использовался при установлении данного соотношения.

Вязкость разбавленных растворов полимеров измеряют в капиллярных вискозиметрах. Истечение жидкостей через капиллярные трубки подчиняется закону Пуазейля:

$$\eta = \frac{\pi r^4 \Delta P t}{8lV}, \quad (11.19)$$

где r — радиус капилляра; l — длина капилляра; V — объем измерительного шарика вискозиметра; t — время истечения жидкости; ΔP — перепад давления на концах капилляра.

При измерениях в одном и том же вискозиметре величины r , l , V являются постоянными. Перепад давления определяется произведением $hg\delta$, где h — средняя высота жидкости, g — ускорение силы тяжести; δ — плотность жидкости. Следовательно, уравнение (11.19) можно представить в виде

$$\eta = K\delta t \quad (11.20)$$

(K — постоянная для данного вискозиметра, $K = \pi r^4 gh / 8lV$).

При вискозиметрических измерениях определяют отношение вязкостей η/η_0 , где η и η_0 — соответственно вязкость раствора полимера и растворителя. Так как плотности разбавленных растворов полимера мало отличаются от плотностей чистых растворителей, то практически измеряют время истечения жидкостей.

Относительную вязкость растворов полимеров определяют с помощью вискозиметров различных концентраций. На рис. 11.4 показаны наиболее распространенные вискозиметры Уббелоде (рис. 11.4, а) и ВПЖ-2 (рис. 11.4, б). В вискозиметре ВПЖ-2 измерения проводят для одинаковых количеств раствора. Достоинством вискозиметра Уббелоде является независимость времени истечения жидкости от ее количества в вискозиметре. Это позволяет разбавлять растворы непосредственно в вискозиметре.

МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИМЕРА

Молекулярно-массовое распределение характеризует полидисперсность полимеров. Для описания молекулярно-массового распределения используют различные функции распределения масс. Интегральная функция молекулярно-массового распределения определяется выражением

$$W_x = \sum_{i=1}^x w_i \quad (11.21)$$

(w_i — массовая доля молекул с длиной цепи M_i).

Дифференциальная функция молекулярно-массового распределения выражается отношением

$$Y_x = dW_x/dM_x \quad (11.22)$$

Числовое распределение определяется соотношением

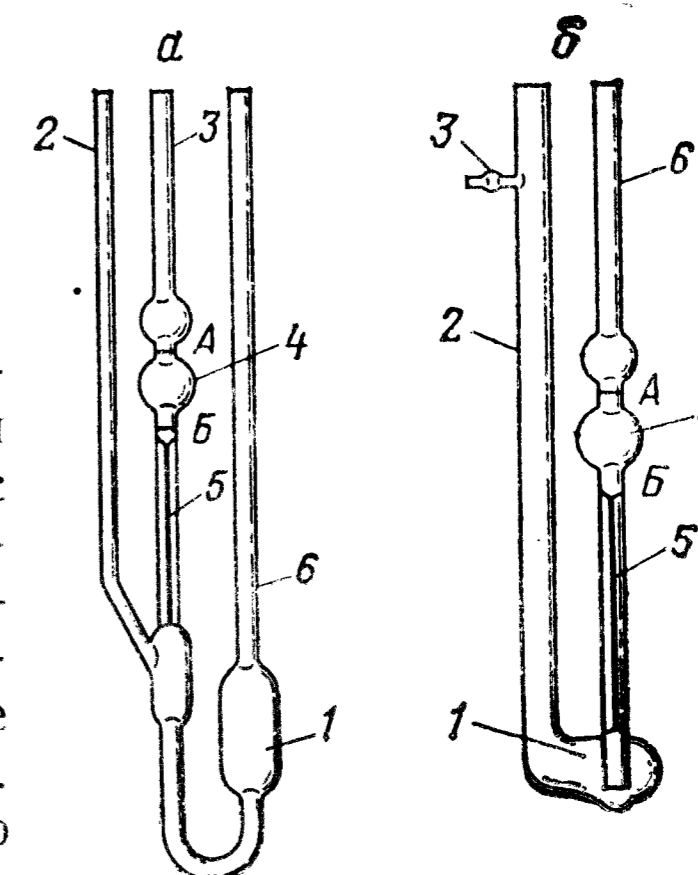
$$n_x = (1/M_x) (dW_x/dM_x) \quad (11.23)$$

(n_x — мольная доля фракций с длиной цепи x).

При анализе молекулярно-массового распределения пользуются кривыми в координатах функция массового или числового распределения — молекулярная масса.

Рис. 11.4. Вискозиметры Уббелоде (а) и ВПЖ-2 (б):

а: 1 — резервуар; 2, 3, 6 — трубки; 4 — измерительный шарик; 5 — капилляр; А, Б — метки; б: 1 — резервуар; 2, 3 — трубки; 4 — измерительный шарик; 5 — капилляр; А, Б — метки



В практических целях при построении кривых распределения вместо шкалы молекулярных масс можно использовать шкалу предельных чисел вязкости. Молекулярно-массовое распределение характеризуют по положению, форме и ширине кривых распределения. Для получения кривых массового распределения определяют значения \bar{M}_w для фракций полимера. Форма кривой распределения не зависит от метода измерения молекулярных масс при $\bar{M}_w/\bar{M}_n \approx 1$ (для узких фракций полимера) и зависит при $\bar{M}_w \neq \bar{M}_n$. Для получения кривой числового распределения определяют значения \bar{M}_n для фракций полимера. Кривые массового и числового распределения зависят от вклада макромолекул различной молекулярной массы. На массовое распределение большое влияние оказывает высокомолекулярная фракция полимера, а на числовое распределение — низкомолекулярная фракция. В результате массовое распределение наиболее точно описывает молекулярно-массовое распределение в области больших молекулярных масс, а числовое — в области малых молекулярных масс.

Для построения кривых молекулярно-массового распределения фракционируют полимер на фракции, достаточно однородные по молекулярной массе. Фракционирование осуществляют различными методами. Известные методы фракционирования основаны на различии в растворимости фракций полимера с разной молекулярной массой (растворимость уменьшается с увеличением молекулярной массы полимера). Однако поскольку растворимость зависит также от химического состава макромолекул, то фракционирование по молекулярным массам можно проводить для однородных по химическому составу макромолекул. При этом следует учитывать и зависимость растворимости от степени разветвленности и структуры макромолекул (статистические, привитые и блок-сополимеры). Наиболее простыми и распространенными методами фракционирования являются фракционирование осаждением и фракционирование растворением.

При фракционировании осаждением по мере прибавления осадителя к раствору полимера, содержащему фракции различ-

Таблица 11.3. Данные для построения кривых молекулярно-массового распределения по результатам фракционирования полистирола

№ фракции	Масса фракции P_i , мг	Предельное число вязкостности $[\eta] \cdot 10^{-2}$, см ³ /г	Молекулярная масса $M_x \cdot 10^{-3}$	Интегральная доля фракции W_x	Исправленная интегральная массовая доля фракций	Распределение по массе $\frac{dW_x}{dM_x} \cdot 10^6$	Числовое распределение $\left[\left(\frac{1}{M_x} \right) \left(\frac{dW_x}{dM_x} \right) \right] \times 10^{10}$
1	44,3	2,82	1750	1,000	0,995	—	—
2	136,6	2,29	1300	0,990	0,975	—	—
3	91,8	1,77	860	0,960	0,950	0,2	0,0023
4	100,0	1,62	780	0,940	0,929	—	—
5	104,4	1,48	680	0,919	0,907	0,3	0,0044
6	148,2	1,38	610	0,896	0,879	—	—
7	62,7	1,20	500	0,863	0,857	—	—
8	300,0	1,06	420	0,850	0,817	0,6	0,0143
9	141,5	0,923	345	0,784	0,768	0,8	0,0232
10	190,5	0,875	315	0,753	0,732	—	—
11	280,9	0,760	260	0,712	0,681	1,3	0,0500
12	223,1	0,673	219	0,650	0,626	1,6	0,0731
13	248,1	0,615	192	0,602	0,575	—	—
14	207,6	0,568	175	0,548	0,525	—	—
15	209,1	0,548	168	0,502	0,479	2,3	0,137
16	315,4	0,462	131	0,456	0,422	3,0	0,229
17	205,1	0,442	121	0,388	0,365	—	—
18	336,0	0,365	92	0,342	0,306	3,9	0,424
19	137,1	0,346	84	0,269	0,254	4,1	0,488
20	145,2	0,317	74	0,240	0,224	4,6	0,622
21	286,3	0,279	62	0,208	0,176	—	—
22	221,3	0,250	53	0,145	0,121	3,6	0,679
23	247,6	0,202	39	0,097	0,070	2,6	0,667
24	135,3	0,125	19	0,043	0,028	—	—
25	61,7	0,067	8	0,013	0,007	1,5	1,875

ной молекулярной массы, осаждаются последовательно фракции все более низкой молекулярной массы (см. работу 11.4). При фракционировании растворением экстрагирование полимера, содержащего фракции различной молекулярной массы, постепенно улучшающимся растворителем дает возможность получить ряд фракций с возрастающей молекулярной массой (см. работу 11.5). В результате фракционирования полимера для каждой фракции определяют массовую долю и молекулярную массу. По полученным данным строят кривые молекулярно-массового распределения.

Построение кривых молекулярно-массового распределения. Рассмотрим построение кривых молекулярно-массового распределения по результатам фракционирования полимера. В качестве примера в табл. 11.3 (графы 2 и 3) приведены результаты фракционирования полистирола. Молекулярные массы полимера (графа 4) определены вискозиметрическим методом. Интегральные массовые доли фракций, вычисленные по результа-

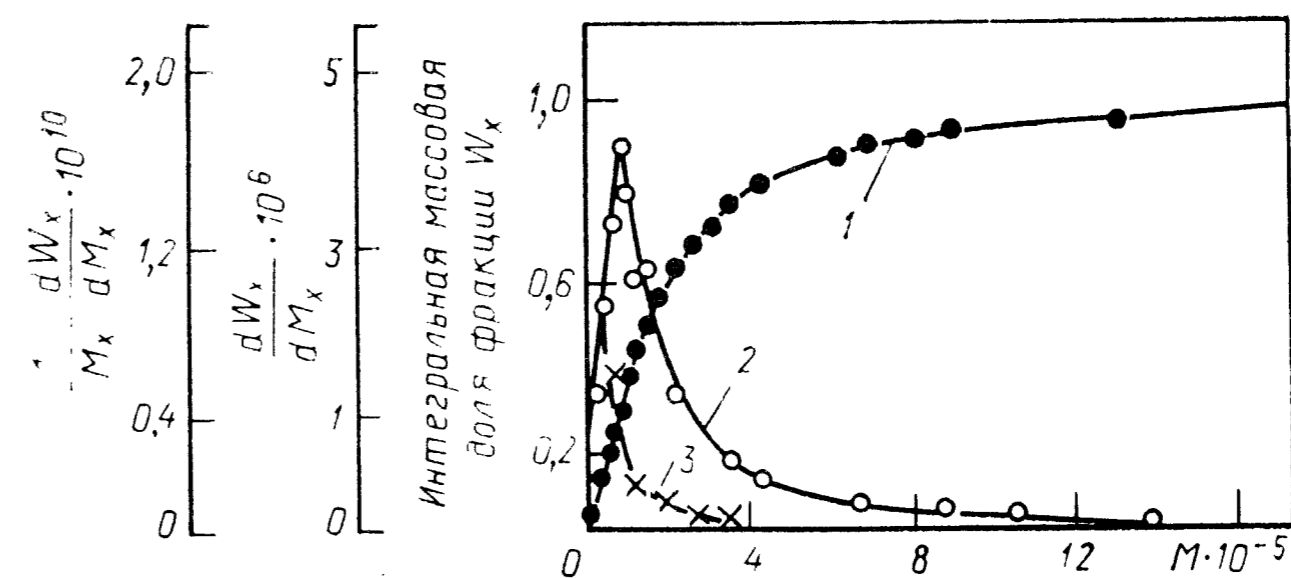


Рис. 11.5. Кривые молекулярно-массового распределения, полученные по результатам фракционирования: 1 — интегральное распределение по массе; 2 — дифференциальное распределение по массе; 3 — числовое распределение

там фракционирования, приведены в графе 5. На основании табличных данных строят интегральную кривую молекулярно-массового распределения в координатах $W_x—M_x$ (рис. 11.5). Высота каждой ступеньки кривой 1 представляет интегральную массовую долю фракций полимера (табл. 11.3, графа 5), а ширина ступенек — интервал молекулярных масс, соответствующий каждой фракции. Интегральная кривая молекулярно-массового распределения получается при проведении плавной кривой по возможности через центры вертикальных участков ступенек.

Практически удобнее не вычерчивать ступенчатую кривую, а рассчитывать положение средних точек ступенек. На график наносят значения M_x — молекулярной массы i -й фракции и соответствующее им значение W_x — суммарной массы первых $(i-1)$ фракций плюс половину массы i -й фракции. Значения исправленной интегральной массовой доли приведены в графе 6 табл. 11.3. Точки, обозначенные на рис. 11.5 светлыми кружками, соответствуют этим значениям и определяют интегральную кривую [уравнение (11.21)].

При использовании описанного метода предполагается, что каждая фракция имеет симметричное молекулярно-массовое распределение и не содержит молекул с молекулярной массой больше или меньше молекулярной массы последующей или предыдущей фракции, т. е. фракции почти не перекрываются.

Дифференциальная кривая дает более наглядное представление о молекулярно-массовом распределении полимера. Дифференциальную кривую [уравнение (11.22)] получают графическим дифференцированием интегральной кривой. Для этого строят зависимость тангенса угла наклона касательных к интегральной кривой (dW_x/dM_x) от соответствующих значений M_x , взятых через некоторые интервалы. На перегибах интегральной кривой интервалы выбирают чаще, чем в остальных ее частях. Данные, приведенные в графе 7 табл. 11.3, получены

из интегральной кривой рис. 11.5 и использованы при построении дифференциальной кривой (рис. 11.5, кривая 2).

Точка перегиба интегральной кривой соответствует максимуму на дифференциальной кривой. Дифференциальная кривая может иметь один (униmodalное распределение) или несколько максимумов (мультиmodalное распределение). По положению и ширине максимумов судят о молекулярно-массовом распределении полимерного образца. Чем шире максимум униmodalной дифференциальной кривой, тем полидисперснее образец. По дифференциальной кривой также определяют массовую долю макромолекул с той или иной молекулярной массой в полимере до фракционирования.

Параметры числового распределения [уравнение (11.23)] получают делением параметров распределения по массе на соответствующие значения молекулярных масс (табл. 11.3, графа 8). Зависимость этих величин $(dW_x/dM_x)(1/M_x)$ от молекулярной массы является кривой числового распределения (см. рис. 11.5, кривая 3).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа 11.1. Определение молекулярной массы полимера криоскопическим методом

Цель работы: определить температурную депрессию растворов полимера при различных его концентрациях и рассчитать молекулярную массу полимера.

Образцы и реактивы: полимер, растворитель, охлаждающая смесь.

Приборы и принадлежности: криоскоп (см. рис. 11.1), водяная баня, пипетка на 25 см³, шпатель, часовое стекло.

Методика работы. Во взвешенную криоскопическую ячейку наливают 25 см³ тщательно очищенного растворителя и повторным взвешиванием на аналитических весах определяют его навеску (p_0). Криоскопическую ячейку помещают в криостат, при непрерывном перемешивании растворителя в ячейке понижают температуру охлаждающей смеси в термостатирующем стакане на 1—2 °С ниже температуры замерзания растворителя. С помощью термометра Бекмана фиксируют изменение температуры растворителя в ячейке.

В результате переохлаждения растворителя температура вначале понижается ниже температуры кристаллизации, а затем в результате выделения теплоты кристаллизации температура повышается и далее становится постоянной. Эта температура соответствует температуре кристаллизации растворителя.

Ячейку извлекают из криостата и помещают в баню с теплой водой (температура в бане должна на 2—5 °С превышать температуру плавления растворителя). После плавления раство-

Таблица 11.4. Форма записи результатов

№ п/п	Навеска полимера, г	Концентрация раствора полимера, %	Температура кристаллизации раствора, °С	Температурная депрессия
1	p_1	$c_1 = (p_1 \cdot 100) / p_0$	T_1	$\Delta T_1 = T_0 - T_1$
2	$p_1 + \Delta p' = p_2$	$c_2 = (p_2 \cdot 100) / p_0$	T_2	$\Delta T_2 = T_0 - T_2$
3	$p_2 + \Delta p'' = p_3$	$c_3 = (p_3 \cdot 100) / p_0$	T_3	$\Delta T_3 = T_0 - T_3$
4	$p_3 + \Delta p''' = p_4$	$c_4 = (p_4 \cdot 100) / p_0$	T_4	$\Delta T_4 = T_0 - T_4$

рителя повторяют измерения температуры его кристаллизации. На основании результатов двух измерений определяют среднее значение температуры кристаллизации растворителя (T_0).

На аналитических весах взвешивают навеску переосажденного и высушенного до постоянной массы полимера $p_1 = 0,05$ г и помещают его в криоскопическую ячейку с растворителем. После растворения полимера определяют температуру кристаллизации полученного раствора T_1 . Затем ячейку нагревают в бане с теплой водой выше температуры плавления растворителя. Аналогичные измерения температуры кристаллизации проводят для трех разных концентраций раствора полимера в данном растворителе, при этом каждый раз в ячейку вводят новую навеску полимера ($\Delta p' = \Delta p'' = \Delta p''' = 0,05$ г).

Результаты измерений вносят в табл. 11.4.

Обработка результатов. На основании полученных данных для каждой концентрации раствора полимера рассчитывают отношение $\Delta T/c$ и строят графическую зависимость $\Delta T/c$ от c . Экстраполяцией полученной прямой к бесконечному разбавлению находят $(\Delta T/c)_{c \rightarrow 0}$. По найденным значениям $(\Delta T/c)_{c \rightarrow 0}$ и криоскопической постоянной растворителя (см. табл. 11.1) рассчитывают среднечисловую молекулярную массу полимера по формуле

$$\bar{M}_n = K_n / (\Delta T/c)_{c \rightarrow 0}$$

Работа 11.2. Определение молекулярной массы полимера осмометрическим методом

Цель работы: определить осмотическое давление растворов полимера при различных его концентрациях и рассчитать молекулярную массу полимера.

Образцы и реактивы: полимер — полистирол, растворитель — толуол, ртуть.

Приборы и принадлежности: осмометр Цимма — Мейерсона (см. рис. 11.3), сосуд для осмометра (рис. 11.6), 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.

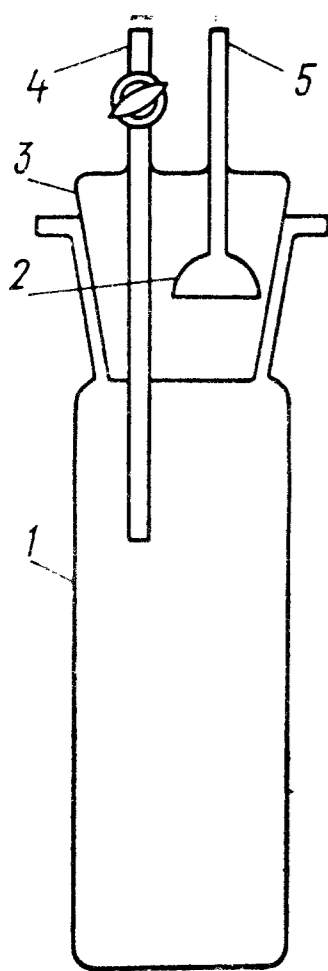


Рис. 11.6. Сосуд для осмометра:
1 — цилиндрический стакан; 2 — колпачок; 3 — крышка; 4, 5 — трубки

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 1 (см. рис. 11.3) через капилляр 6. Затем в капилляр 6 вводят нихромовый стержень 4 и в расширение капилляра наливают ртуть. Заполненный осмометр переносят в сосуд (см. рис. 11.6) и наливают в него растворитель так, чтобы уровень растворителя был на 1 см выше нижнего конца капилляра сравнения 3 (см. рис. 11.3). 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 Δ*h* через каждый час до тех пор, пока не установится постоянство значений Δ*h*. Достигнутое равновесное значение Δ*h* 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 (см. рис. 11.3) (*h*₁) и в капилляре сравнения 3 (*h*₂),

Таблица 11.5. Форма записи результатов

Время τ, ч	<i>h</i> ₁ , мм	<i>h</i> ₂ , мм	Δ <i>h</i> , мм

а также разность уровней в капиллярах Δ*h*. Результаты измерений вносят в табл. 11.5.

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

$$c = \frac{p \cdot 100}{P + p}, \quad (11.24)$$

где *p* — навеска полимера, г; *P* — количество растворителя, г.

По экспериментально найденным значениям равновесных разностей уровней Δ*h* для растворов полимера четырех концентраций рассчитывают Δ*h/c'* и строят графическую зависимость Δ*h/c'* от *c'* (рис. 11.7). Экстраполяцией прямой к нулевой концентрации отсекают на оси ординат отрезок, равный приведенной разности уровней Δ*h/c'*.

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

Для расчета \bar{M}_n с помощью уравнения (11.15) переходят от найденного значения Δ*h/c'* к величине π/*c*. Значение π (в Па) вычисляют по формуле

$$\pi = 0,0980665 \Delta h \rho \quad (11.25)$$

(ρ — плотность растворителя).

Концентрацию раствора полимера *c* (в г/см³) определяют по соотношению

$$c = \frac{c' \rho}{100}. \quad (11.26)$$

Подставив выражение *c* из уравнения (11.26) в уравнение (11.25), получают выражение

$$\pi/c = (\Delta h/c') \cdot 0,0980665 \rho (100/\rho) = (\Delta h/c') \cdot 9,80665. \quad (11.27)$$

После подстановки значения π/*c* в уравнение (11.25) получают

$$\bar{M}_n = \frac{RT}{(\Delta h/c') \cdot 9,80665} = \frac{8,31343 \cdot 10^3 T}{(\Delta h/c') \cdot 9,80665} = \frac{8,479 T}{\Delta h/c'}. \quad (11.28)$$

При 30 °С $T = (273 + 30)$, К:

$$\bar{M}_n = \frac{257000}{\Delta h/c'}$$

Работа 11.3. Определение молекулярной массы полимера вискозиметрическим методом

Цель работы: определить вязкость растворов полимера при различных его концентрациях и рассчитать молекулярную массу полимера.

Образцы и реактивы: полимер и растворитель для него, ацетон.

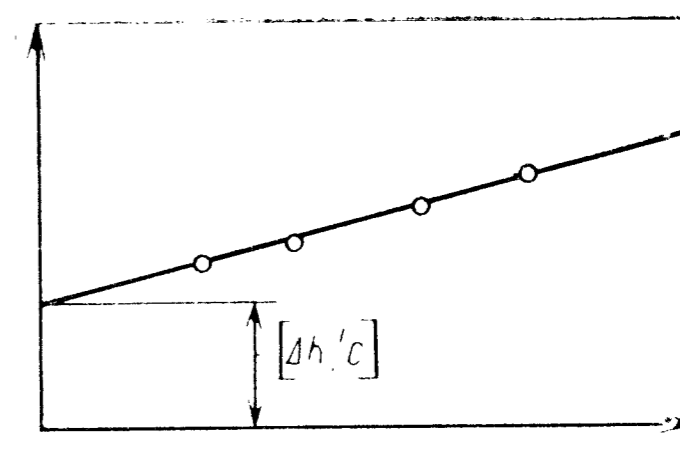
Приборы и принадлежности: капиллярный вискозиметр Уббелоде (см. рис. 11.4, а) или ВПЖ-2 (см. рис. 11.4, б) с держателем, стеклянный фильтр Шотта № 3, термостат с прозрачными стенками, градуированные пипетки на 1 и 5 см³, секундомер, резиновая груша, шпатель, часовое стекло, водоструйный насос.

Методика работы. При вискозиметрическом определении молекулярной массы полимера растворитель и температуру для измерений выбирают на основании данных табл. 11.2, в которой приведены также константы уравнения Марка — Хаувинка — Куна. Первоначально измеряют время истечения растворителя. Для этого в чистый сухой вискозиметр Уббелоде (см. рис. 11.4, а) через трубку 2 наливают 5 см³ предварительно очищенного растворителя, устанавливают вискозиметр вертикально по отвесу в термостате так, чтобы измерительный шарик был погружен в термостатирующую жидкость и термостатируют 10—15 мин, поддерживая температуру с точностью не менее ±0,1 °С. Трубку 6 закрывают колпачком и посредством резиновой груши, присоединенной к трубке 3, засасывают растворитель через капилляр 5 в измерительный шарик 4. Затем передавливают растворитель из измерительного шарика в резервуар 1. Операцию повторяют 2—3 раза и вновь заполняют растворителем измерительный шарик 4 выше отметки А. С трубки 6 снимают колпачок и по секундомеру фиксируют время прохождения мениска растворителя от верхней метки А до нижней метки В измерительного шарика. Время истечения растворителя определяют не менее 5 раз и определяют среднее значение. Разброс не должен различаться более чем на 0,2—0,4 с. Время истечения растворителя должно составлять примерно 80—100 с.

После определения времени истечения растворителя вискозиметр извлекают из термостата, выливают через трубку 2 растворитель, ополаскивают чистым ацетоном, втягивая его через капилляр с помощью груши, и сушат, просасывая через вискозиметр воздух водоструйным насосом.

Для приготовления раствора полимера взвешивают на аналитических весах 0,25 г переосажденного и высушенного до

Рис. 11.7. Зависимость приведенной разности уровней в капиллярах осмометра $\Delta h/c$ от концентрации c



постоянной массы полимера и растворяют в мерной колбе емкостью 25 см³ в 20 см³ растворителя. После полного растворения полимера растворитель доливают до метки, тщательно перемешивают и фильтруют через стеклянный фильтр. В сухой вискозиметр через трубку 2 с помощью градуированной пипетки (цена деления 0,2 см³) вносят 5 см³ приготовленного раствора полимера. Вискозиметр устанавливают в термостате и несколько раз промывают раствором полимера капилляр 5 и измерительный шарик 4. После термостатирования в течение 10—15 мин определяют время истечения раствора полимера, за которое принимают среднее значение из пяти измерений. Исходный раствор полимера должен иметь относительную вязкость $\eta/\eta_0 \approx 1,5$. Если исходный раствор имеет $\eta/\eta_0 > 1,5$, то раствор разбавляют в вискозиметре, добавляя определенное количество растворителя. Если $\eta/\eta_0 < 1,5$, то готовят более концентрированный раствор полимера. Затем в вискозиметр последовательно добавляют 0,75; 1,00; 1,25; 2,00 и 4,00 см³ растворителя, тщательно перемешивают и промывают капилляр и измерительный шарик вискозиметра. После каждого разбавления измеряют время истечения раствора полимера.

Измерение вязкости с помощью вискозиметра ВПЖ-2 (см. рис. 11.4, б) аналогично измерениям на вискозиметре Уббелоде, однако объем заливаемого в вискозиметр раствора (растворителя) должен быть во всех измерениях постоянным. Приготавливают серию растворов полимера с различной концентрацией и определяют время истечения, начиная с раствора меньшей концентрации. В вискозиметр, установленный в термостате, через трубку 2 наливают 10 см³ раствора. После термостатирования в течение 10—15 мин на отводную трубку 3 вискозиметра надевают резиновую трубку с грушей и, зажав пальцем трубку 2, передавливают раствор в измерительный шарик 4 выше отметки А. Затем при открытой трубке 2 определяют время истечения раствора. После измерений вискозиметр промывают 2—3 раза следующим по порядку раствором. После окончания измерений вискозиметр вынимают из термостата и через трубку 2 выливают раствор полимера. Вискозиметр несколько раз промывают растворителем и вновь проверяют время истечения растворителя. Среднее значение времени истечения растворителя должно воспроизводиться с точностью до 0,2—0,3 с. Результаты измерений вносят в табл. 11.6.

Таблица 11.6. Форма записи результатов

Время истечения, с						
растворитель	растворы полимера					растворитель
t_0 (нач.)	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	t_0 (кон.)

Таблица 11.7. Форма записи результатов

V_1+V_2	c	t	η/η_0	$\eta_{уд}$	$\eta_{уд}/c$	$\ln\left(\frac{\eta/\eta_0}{c}\right)$

Для растворителя и каждого раствора полимера определяют среднее значение времени истечения из пяти измерений.

Обработка результатов. Концентрацию раствора полимера рассчитывают по формуле

$$c = \frac{pV_1 \cdot 100}{V(V_1 + V_2)},$$

где p — навеска полимера, г; V , V_1 , V_2 — соответственно объемы растворителя, израсходованного для приготовления раствора полимера, исходного раствора, помещенного в вискозиметр, и растворителя, добавленного в вискозиметр при разбавлении, см^3 .

На основании полученных данных вычисляют $\eta/\eta_0 = t_i/t_0$,

$$\eta_{уд} = (t_i - t_0)/t_0, \quad \eta_{уд}/c \quad \text{и} \quad \ln\left(\frac{\eta/\eta_0}{c}\right).$$

Результаты расчетов вносят в табл. 11.7.

На основании полученных данных строят графическую зависимость $\eta_{уд}/c$ или $\ln\left(\frac{\eta/\eta_0}{c}\right)$ от c (рис. 11.8). Экстраполяцией

прямых к нулевой концентрации отсекают на оси ординат отрезок, равный $[\eta]$. Обе прямые должны пересекаться на оси ординат в точке, соответствующей нулевой концентрации. Если прямые не пересекаются в этой точке, то за предельное число вязкости принимают значение, соответствующее средней точке между пересечениями каждой прямой оси ординат. Определив значение $[\eta]$, по известным величинам K и α (см. табл. 11.2) по уравнению Марка — Куна — Хаувинка определяют средневязкостную молекулярную массу полимера.

Работа 11.4. Определение молекулярно-массового распределения полимера при фракционировании дробным осаждением

Цель работы: провести фракционирование полимера, определить количество и молекулярную массу полимера для каждой фракции и построить интегральную кривую молекулярно-массового распределения.

Образцы и реактивы: образец — полистирол, растворитель — метилэтилкетон, осадитель — метиловый спирт, толуол, бензол.

Приборы и принадлежности: прибор для фракционирования (рис. 11.9), электромеханическая мешалка, термостаты типа У=10 (2 шт.), трехходовые краны (2 шт.), термометр на 50°C с ценой деления $0,1^\circ\text{C}$, бюретка на 50 см^3 , коническая колба емкостью 1000 см^3 , стаканы емкостью 300 см^3 (5 шт.) и 500 см^3 , стеклянный фильтр Шотта № 3, стеклянная воронка, стеклянная вата, водоструйный насос, вакуум-эксикатор, шпатель, часовое стекло.

Прибор для фракционирования дробным осаждением (см. рис. 11.9) представляет собой трехгорлую колбу емкостью 500 см^3 , снабженную рубашкой для термостатирования 1, термометром 3, механической мешалкой 6, воронкой 5 и краном 8 для отделения фракций.

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 термостатам.

В коническую колбу емкостью 1000 см^3 помещают 5 г тонко измельченного переосажденного и высушенного до постоянной массы полистирола и приливают 500 см^3 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 полимера медленно добавляют по каплям из бюретки через воронку 5 метиловый спирт до появления устойчивой мути. Метиловый спирт ядовит и легко воспламеняется. Работу следует проводить в вытяжном шкафу в отсутствие огня! Затем раствор полимера нагревают при перемешивании до исчезновения мути и

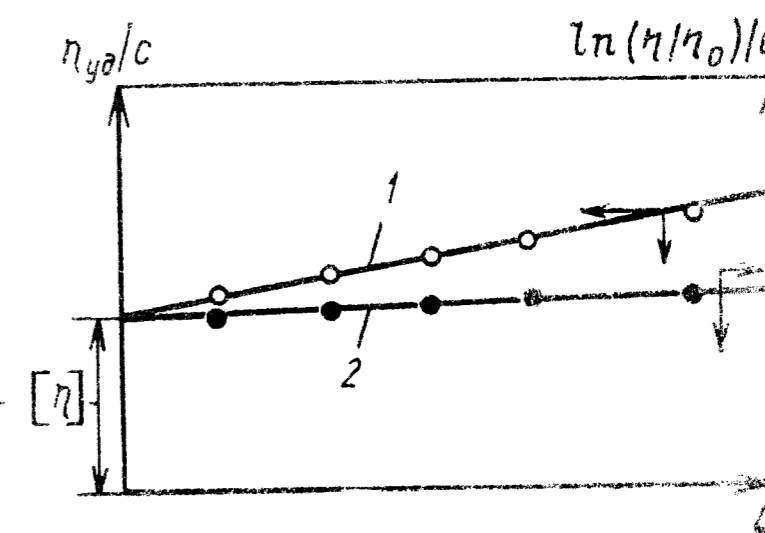


Рис. 11.8. Зависимость числа вязкости (1) и логарифма числа вязкости $\ln[(\eta/\eta_0)/c]$ (2) от концентрации полимера c

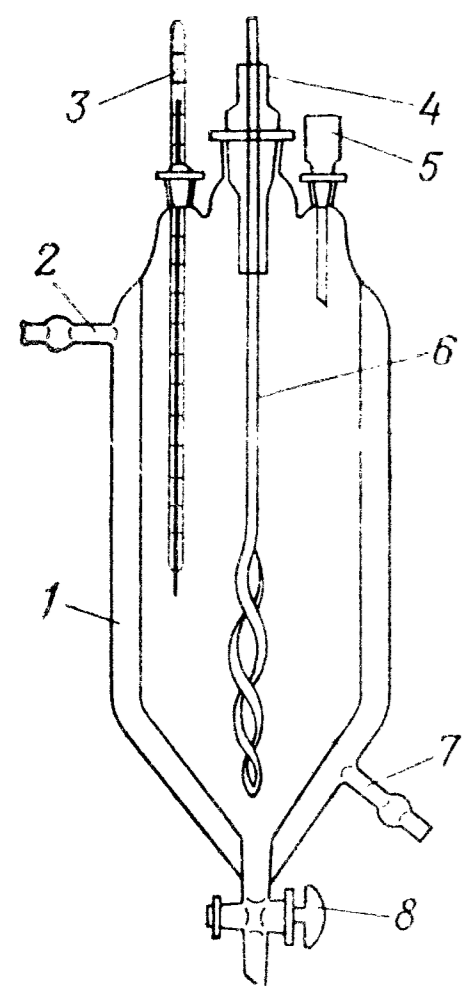


Рис. 11.9. Прибор для фракционирования дробным осаждением:

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

медленно охлаждают без перемешивания до первоначальной температуры, при этом фракция полимера осаждается. После полного расслоения фаз гелеобразную фазу сливают через кран 8 в приемник-стакан.

Выделенный гель растворяют в небольшом количестве толуола и после перемешивания выливают в 10-кратный избыток метилового спирта. Осадок промывают несколько раз метиловым спиртом, отделяют декантацией, профильтровывают через стеклянный фильтр № 3 и вновь промывают на фильтре метиловым спиртом. Осадок

с фильтра переносят во взвешенный бюкс. Остатки полимера на фильтре растворяют в нескольких каплях бензола и раствор присоединяют к осадку в бюксе. Бюкс помещают в вакуум-экзикатор и сушат до постоянной массы при 60 °С.

Для выделения следующей фракции заменяют приемник, новый раствор полимера в сосуде для фракционирования термостатируют при перемешивании до достижения 20 °С, добавляют по каплям метиловый спирт до появления мути и продолжают фракционирование. После выделения 10 фракций, оставшийся раствор становится очень разбавленным, что осложняет отделение дальнейших фракций и требует затрат значительного времени, поскольку образование гелеобразного осадка является длительным процессом. Для повышения эффективности фракционирования проводят концентрирование раствора полимера. Для этого часть растворителя испаряют в вакууме, создаваемом водоструйным насосом, до получения примерно 1 %-го раствора и продолжают фракционирование. Последнюю фракцию полимера выделяют в результате полного испарения растворителя.

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

В результате первичного и повторного фракционирования выделяют 15—20 фракций. Определяют массу каждой фракции p_i и с помощью вискозиметрического метода находят молекулярную массу фракций \bar{M}_i . Данные эксперимента вносят в табл. 11.8.

Таблица 11.8. Форма записи результатов

Первичное фракционирование			Повторное фракционирование		
№ фракции	масса фракции p_i , г	молекулярная масса фракции \bar{M}_i	№ фракции	масса фракции p_i , г	молекулярная масса фракции \bar{M}_i

Таблица 11.9. Форма записи результатов

№ фракции	Масса фракции p_i , г	Массовая доля фракции w_i	Интегральная массовая доля фракции $W_x = \sum_{i=1}^x w_i$	$[\eta]_i$, см ³ /г	\bar{M}_i

Обработка результатов. На основании полученных данных вычисляют массовую долю каждой фракции по отношению массы фракции к суммарной массе всех фракций:

$$w_i = \frac{p_i}{\sum_{i=1}^x p_i}$$

Все фракции располагают в ряд в порядке возрастания \bar{M}_i и определяют интегральную массовую долю каждой фракции суммированием всех долей фракций, начиная с наименьшей по молекулярной массе фракции.

Расчетные данные вносят в табл. 11.9.

Правильность проведенного фракционирования проверяют по формуле

$$[\eta] = \sum_{i=1}^x w_i [\eta]_i \quad (11.29)$$

Для всех фракций величина $\sum_{i=1}^x w_i [\eta]$ должна быть равна $[\eta]$ нефракционированного полимера. По разности между величиной $[\eta]$, вычисленной по уравнению (11.29), 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.

На основании результатов табл. 11.9 строят интегральную кривую молекулярно-массового распределения полимера в координатах $W_x - \bar{M}_i$.

Работа 11.5. Определение молекулярно-массового распределения полимера при фракционировании дробным растворением

Цель работы: провести фракционирование полимера, определить количество и молекулярную массу полимера для каждой фракции и построить интегральную кривую молекулярно-массового распределения.

Образцы и реактивы: образец — полистирол, растворитель — бензол («для криоскопии»), осадитель — метиловый спирт (хч).

Приборы и принадлежности: прибор для фракционирования (рис. 11.10), термостат, кристаллизатор ($d=15-20$ см), вакуум-эксикатор, водоструйный насос, стеклянная насадка для ректификационной колонки ($d=0,5$ мм, число витков 1—2), водяная баня, колба Эрленмейера, колбы емкостью 200 см³ с широким горлом, цилиндр емкостью 100 см³, чашки Петри, шпатель, часовое стекло.

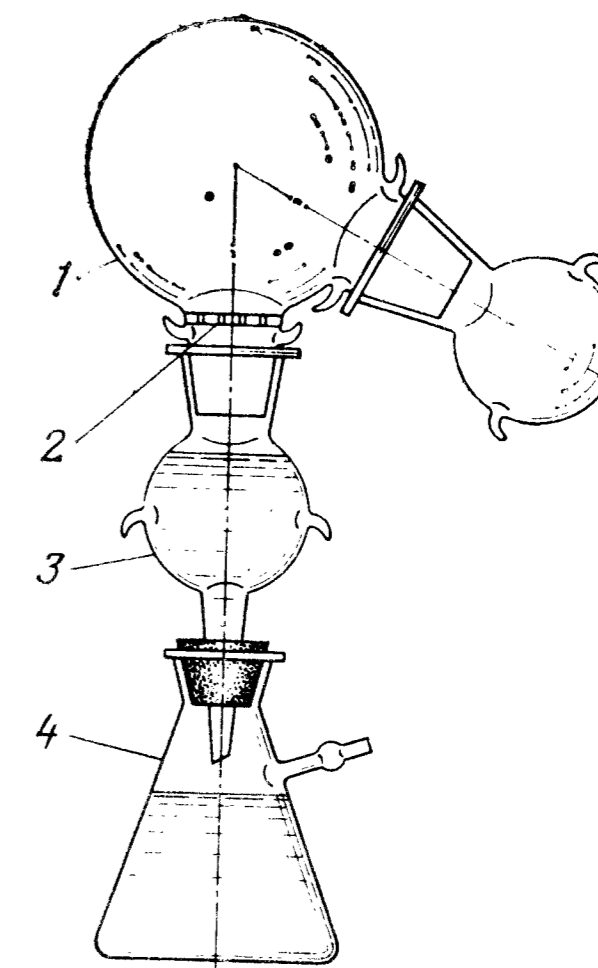
Фракционирование дробным растворением проводят в приборе (см. рис. 11.10), состоящем из двугорлой колбы 1 емкостью 500 см³ со шлифами. В одно горло колбы впаян стеклянный фильтр № 2. Для отделения экстракта двугорлая колба 1 через раструб 3 соединяется со склянкой Бунзена 4 емкостью 250 см³ и водоструйным насосом.

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 см³ стеклянной насадки промывают бензолом, сушат, взвешивают, насыпают ровным слоем на дно кристаллизатора и заливают 1%-м раствором полистирола в бензоле (для приготовления раствора используют пересажженный 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% (об.) бензола. Пары бензола и метилового спирта ядовиты и легко воспламеняются. Работу следует проводить в вытяжном шкафу в отсутствие огня!

Рис. 11.10. Прибор для фракционирования дробным растворением: 1 — колба; 2 — стеклянный фильтр; 3 — раструб; 4 — склянка Бунзена



Колбу для фракционирования закрывают колпачком, помещают в термостат с температурой $20 \pm 0,1$ °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 см³ 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 см³ и упаривают под тягой в водяной бане при температуре не выше 70 °С до объема 10—15 см³. 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 \bar{M}_i . Результаты вносят в табл. 11.10.

Обработка результатов. Правильность проведенного фракционирования и обработки результатов проверяют так же, как в работе 11.4. Результаты фракционирования методом дробного растворения вносят в табл. 11.11.

На основании полученных данных строят интегральную кривую молекулярно-массового распределения в координатах $W_x - \bar{M}_i$.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Чем отличается молекулярная масса полимеров от молекулярной массы низкомолекулярных веществ?

Таблица 11.10. Форма записи результатов

№ фракции	Масса фракции p_i , г	Молекулярная масса \bar{M}_i

Таблица 11.11. Форма записи результатов

№ фракции	Состав смеси, % (об.)		Масса фракции p_i , г	Массовая доля фракции ω_i	Интегральная массовая доля фракции $W_x = \sum_{i=1}^x \omega_i$	$[\eta]_i$	\bar{M}_i	$[\eta]_i \omega_i$
	бензол	метиловый спирт						

- Приведите общие выражения для среднечисловой, средне-массовой и z -средней молекулярных масс полимеров.
- Как определяется среднемассовая молекулярная масса полимеров?
- Как определяется среднечисловая молекулярная масса полимеров?
- Как определяется средневязкостная молекулярная масса полимеров?
- Каким образом можно качественно и количественно охарактеризовать полидисперсность полимеров?
- В чем заключается сущность экспериментальных методов фракционирования полимеров осаждением и растворением?
- Как определяется молекулярная масса полимеров осмометрическим методом?
- Как определяется молекулярная масса полимеров криоскопическим методом?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Рафиков С. Р., Павлова С. А., Твердохлебова И. И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 335 с.

Шатенштейн А. И. и др. Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров. М.: Химия, 1964. 188 с.

Аналитическая химия полимеров: Пер. с англ./Под ред. А. А. Арест-Якубовича. М.: Издательство, 1963. Т. 2. С. 7—70.

Цянь Жень-юань. Определение молекулярных весов полимеров: Пер. с китайск./Под ред. С. Р. Рафикова. М.: Издательство, 1962. 234 с.

Методы исследования полимеров: Пер. с англ./Под ред. А. Н. Праведникова. М.: Издательство, 1961. 334 с.

ФИЗИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

ГЛАВА 12

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Инфракрасная (ИК) спектроскопия — один из методов оптического спектрального анализа, основанный на способности вещества избирательно взаимодействовать с электромагнитным излучением с поглощением энергии в инфракрасной области спектра. Инфракрасная область — это длинноволновая часть спектра с длинами волн от 0,75 до 1000 мкм, которая делится на ближнюю (0,75—2,5 мкм), среднюю (2,5—50 мкм) и дальнюю (50—1000 мкм) области. Обычно в ИК-спектроскопии используют не длину волны, а волновые числа $\tilde{\nu}$ (см^{-1}), которые определяют число волн λ_0 (в вакууме), укладывающихся в 1 см: $\tilde{\nu} = 1/\lambda_0$. Произведение волнового числа и множителя C , равного скорости света в вакууме ($C \approx 3 \cdot 10^{10}$ см/с) представляет собой частоту волны: $\nu = \tilde{\nu} C$. В практике спектрального анализа волновое число принято для краткости называть частотой и обозначать его ν вместо $\tilde{\nu}$.

Известны инфракрасные спектры испускания, отражения и поглощения, однако наибольшее распространение в ИК-спектроскопии получили спектры поглощения. Спектр поглощения можно получить, располагая лишь небольшим количеством вещества (доли см^3) в любом агрегатном состоянии, в растворе, при разных температурах и давлениях, окрашенного и непрозрачного в видимом свете, люминесцирующего и т. п.

Поглощение света веществом описывается законом Бугера — Ламберта — Бера, связывающим интенсивность монохроматического светового потока I_0 , падающего на образец, и потока I , прошедшего через него, с характеристиками молекул исследуемого (поглощающего) вещества и его концентрацией в образце:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon c l},$$

где ϵ — удельный коэффициент поглощения, л/(моль·см); c — концентрация вещества, моль/л; l — толщина слоя вещества, см.

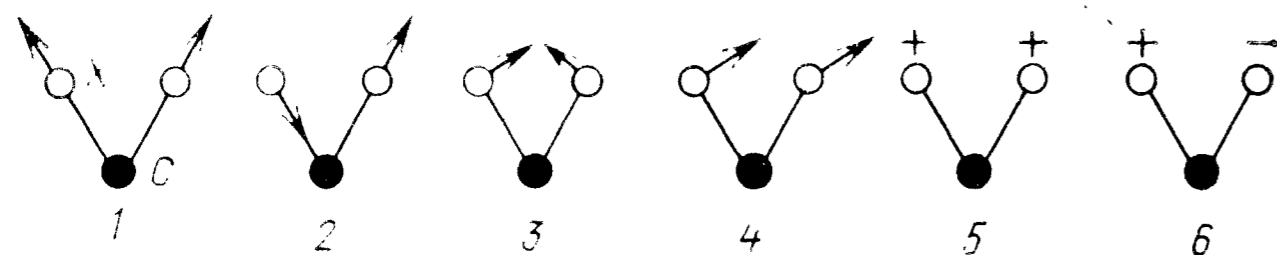


Рис. 12.1. Валентные (1, 2) и деформационные (3—6) колебания CX_2 -групп:
1 — симметричные; 2 — асимметричные; 3 — ножничные; 4 — маятниковые; 5 — веерные;
6 — крутильные

На практике используют логарифмическую форму записи закона Бугера — Ламберта — Бера:

$$\lg(I_0/I) = \epsilon cl = D,$$

где D — оптическая плотность вещества.

Спектр поглощения представляет собой зависимость пропускания $T = [I/I_0] \cdot 100$ (%) или оптической плотности $\lg(100/T)$ от волнового числа.

Поглощение света веществом в ИК-области спектра связано с возбуждением колебания молекул. Существуют два основных вида молекулярных колебания (рис. 12.1): валентные, при которых атомы совершают колебания вдоль связи, при этом происходит изменение длин связей, соединяющих атомы; деформационные, при которых происходит изменение валентных углов между связями. Каждому типу связи соответствуют колебания определенной частоты, а следовательно, и полосы поглощения в ИК-спектре. Частоты этих колебаний сохраняются в спектрах различных соединений и называются характеристическими. После снятия спектра полимера по характеристическим полосам поглощения можно идентифицировать группы, входящие в его состав, а также и сам полимер.

Кроме частоты колебания (или волнового числа) каждая полоса в спектре может быть охарактеризована интенсивностью, шириной и типом поляризации. Интенсивность полосы характеризуется концентрацией функциональных групп, поглощающих свет с длиной волны λ , а также молекулярной структурой вещества. Так, наиболее интенсивными в спектре являются пики, отвечающие валентным колебаниям. Различают интенсивность в максимуме поглощения и интегральную интенсивность (площадь под спектральной кривой поглощения). Интенсивность в максимуме измерить проще и ею пользуются чаще. Полосы поглощения делят на сильные, средние и слабые в зависимости от высоты полосы в максимуме поглощения или от площади под спектральной кривой поглощения. Ширину полосы можно измерять на уровне половины ее высоты в максимуме (полуширина полосы). Если образец полимера ориентирован, то используя поляризованный свет, для каждой полосы в спектре можно определить тип ее поляризации. Детальная интерпретация колебательного спектра макромолекулы связана

Таблица 12.1. Области характеристического поглощения различных функциональных групп

Группа	Область поглощения, cm^{-1}	Группа	Область поглощения, cm^{-1}
N—D	2600—2410	$(CH_3)_3C$ (алифатическая)	1367
C—D	2200—2000	CH_3 или CH_2	1475—1430
O—H	3760—3360	NO_2	1550—1340
N—H	3470—3049	$C \equiv N$	2300—2200
C—H	3279—2703	Фенильная	1500—1065 и 850—700
S—H	2690—2560	Карбонильная	1850—1650
C—O (ненасыщенный C)	1300—1170	Альдегидная и кетонная	1725—1690
C—O (насыщенный C)	1170—1050	Карбоксильная	1700—1670
C—Cl	750—600	Карбоксилатная	1610—1560
CH_3C (алифатическая)	1375		
$(CH_3)_2C$ (алифатическая)	1380, 1370 (дуплет)		

с громоздкими вычислениями, однако в большинстве случаев можно ограничиться различными приближенными приемами.

Для интерпретации колебательных спектров полимеров необходимо и достаточно знать полосы поглощения характерных групп звена макромолекул. Иногда такая единица совпадает с мономерным звеном цепи (изотактический полипропилен), в некоторых случаях она содержит два мономерных звена (синдиотактический полипропилен, полиакрилонитрил), либо включает лишь «половину» мономерного звена (полиэтилен). При анализе спектра следует учитывать, что число характеристических колебаний для данной химической группы будет различно в зависимости от того, принадлежит ли эта группа молекуле полимера или мономера. Например, рассмотрим характеристические колебания группы $-CH_2-$. В молекуле CH_2Cl_2 для нее характерны три характеристических колебания — два валентных в интервале частот 2940—2915 и 2885—2860 cm^{-1} и одно ножничное деформационное колебание в интервале 1480—1460 cm^{-1} . В полимерной молекуле, содержащей группы $-CH_2-$, следует ожидать шесть характеристических колебаний: удвоенное число указанных выше трех характеристических колебаний, поляризованных, однако, различным образом: параллельно и перпендикулярно оси цепи. В табл. 12.1 приведены длины волн сильных полос поглощения, различных функциональных групп.

Совершенно очевидно, что альдегиды, кетоны и карбоксилсодержащие соединения нельзя идентифицировать только по положению полосы поглощения карбонильной группы $C=O$, которая входит во все эти молекулы. Кроме полосы поглощения, характерной для группы $C=O$, каждая другая функцио-

нальная группа дает дополнительную характеристическую полосу поглощения: альдегидная группа — полосу С—Н, карбоксильная — ОН. И все же ИК-спектр не всегда позволяет однозначно решить вопрос о строении вещества, точно его идентифицировать, так как часто в одной области спектра поглощают несколько групп и полосы поглощения перекрываются. Поэтому помимо ИК-спектра полимера для его идентификации необходимы результаты качественного и количественного элементного анализа.

Очень часто полосы в спектре могут быть диффузными, т. е. «размытыми». Это может быть обусловлено двумя причинами: 1) макроскопическими дефектами образца, например сильной неравномерностью пленки по толщине или высокой полидисперсностью и неравномерностью расположения частиц полимера в таблетке или суспензии; 2) несовершенной молекулярной структурой образца. К выводам о структуре и свойствах полимера на основе таких спектров следует относиться с большой осторожностью, так как каждая диффузная полоса может состоять из множества неразрешенных компонент.

Наряду с качественным определением строения сложных молекул ИК-спектроскопия дает возможность проводить количественный анализ полимеров, например определять состав сополимера (работа 12.3), содержание функциональных групп (работа 12.2), наличие и содержание посторонних веществ в полимере, степень ненасыщенности и др.

Практически важной областью применения ИК-спектроскопии является измерение степени кристалличности, основанное на различиях в положении интенсивности полос поглощения в спектрах высококристаллического и полностью аморфного полимеров. Однако этот метод необходимо сочетать с другими независимыми методами измерения степени кристалличности.

В сочетании с другими физическими методами, например спектроскопией ЯМР высокого разрешения и рентгеноструктурным анализом, ИК-спектроскопия может быть также использована для изучения стереохимической структуры макромолекулы.

В ИК-спектроскопии для регистрации спектров используют одно- и двухлучевые спектрометры. Однолучевой способ является весьма трудоемким и применяется в настоящее время редко. Двухлучевой способ получил широкое распространение, так как позволяет регистрировать непосредственно спектр поглощения исследуемого вещества в виде кривой зависимости T от λ (ν) или D от λ (ν); необходимость в каких-либо расчетно-графических операциях при этом исключается. Особенно широко применяются двухлучевые спектральные приборы с фотоэлектрической регистрацией спектра — спектрофотометры, работающие по так называемому нулевому методу (рис. 12.2).

От источника излучения 1 световой поток разделяется на два

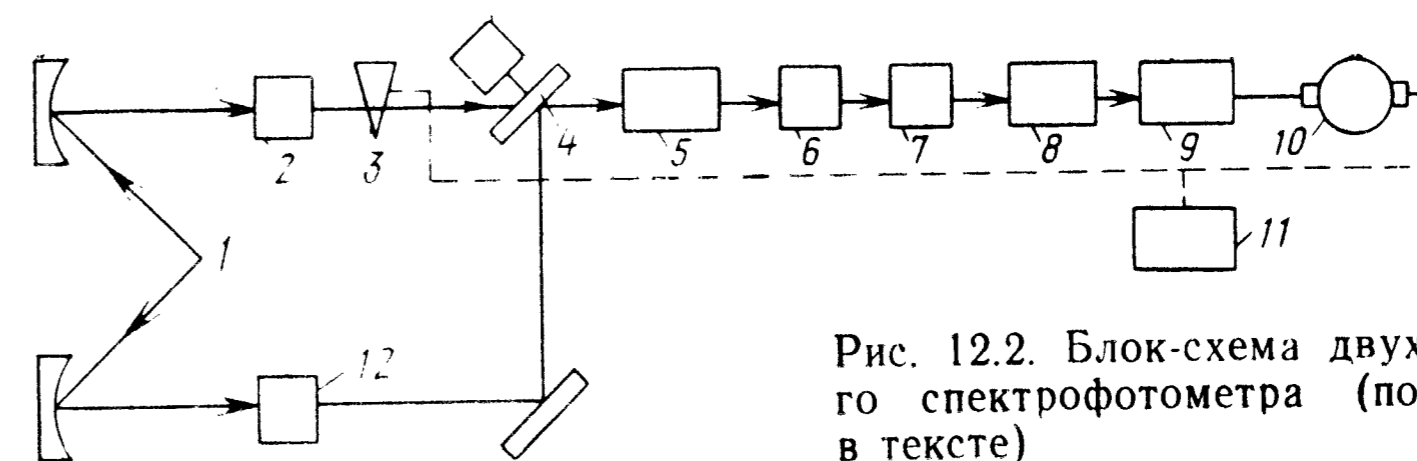


Рис. 12.2. Блок-схема двухлучевого спектрофотометра (пояснения в тексте)

луча — рабочий поток, который проходит через образец 12 и поток, проходящий через кювету сравнения 2. Оба потока, проходя через модулятор 4, попеременно направляются на входную щель монохроматора 5, разлагаются призмой или дифракционной решеткой спектрометра и собираются термо- или фотоприемником 6, в котором, если энергии потоков не равны, возникает переменный электрический сигнал. Этот сигнал преобразуется усилителем 7 и выпрямителем 8 и при помощи моторов 9 и 10 приводит в движение фотометрическую систему 3 (диафрагму, клин), экранирующую поток сравнения до тех пор, пока его интенсивность не станет равной интенсивности рабочего потока, т. е. пока не исчезнет электрический сигнал. Фотометрическая система связана с пером самописца 11 и отградуирована в процентах пропускания (или оптической плотности). Длина волны излучения, проходящего через выходную щель, изменяется с постоянной скоростью (обычно с помощью вращающегося зеркала в призмном приборе или вращающейся дифракционной решетки). Самописец регистрирует спектральную кривую поглощения $T-\nu$ или $D-\nu$, состоящую из набора пиков разных высоты и ширины, укладываемых в исследуемом диапазоне длин волн инфракрасной области спектра.

Основными спектральными отечественными приборами, наиболее распространенными в научно-исследовательских лабораториях, являются двухлучевые ИКС-22, ИКС-14; из зарубежных приборов в СССР получили распространение спектрофотометры UR-10, UR-20, Specord (ГДР). На этих приборах можно исследовать растворы полимеров, а также твердые полимеры в виде пленок, таблеток, паст.

Растворы рекомендуется использовать в тех случаях, когда исследуют не весь спектр, а лишь отдельные характеристические полосы, например при количественном анализе, когда требуется определить лишь поглощение для нескольких длин волн. Для приготовления растворов тщательно подбирают растворитель и устанавливают оптимальную концентрацию раствора, которая для большинства углеводородных полимеров обычно составляет 10—100 г/л. Толщина слоя раствора в кювете должна быть равна 0,1 мм. Используют преимущественно кюветы двух ти-

пов: постоянной толщины и разборные различных конструкций. Оба окошка кюветы делаются из прозрачного материала — кварца, KBr, LiF, NaCl, KCl, CaF₂.

Используемые растворители должны быть достаточно прозрачными в области поглощения исследуемого вещества, не должны химически взаимодействовать с растворенным полимером, а также с материалом кювет. Очевидно, что при работе с кюветами, окна которых сделаны из солей щелочных и щелочноземельных металлов, нельзя использовать воду и содержащие воду растворители. Наиболее удобными растворителями в ИК-спектроскопии являются хлороформ, тетрахлорид углерода, тетрахлорэтилен и сероуглерод.

Пленки полимера для ИК-спектроскопии получают нанесением густого раствора полимера (определенной концентрации) на поверхность окошка кюветы и последующим испарением растворителя. Более разбавленные растворы наносят на поверхность ртути или воды в ограничительные кольца, определяющие площадь пленки. Из ряда полимеров можно получать пленки прессованием (работа 12.2). Многие полимерные материалы можно разрезать на тонкие слои с помощью микротомы или других приспособлений.

Образцы в виде таблеток готовят растиранием тонко измельченного порошка галогенида щелочного металла (обычно KBr) с определенным количеством тонко измельченного полимера до образования однородной смеси с последующим вакуумированием в специальной пресс-форме и прессованием под давлением.

Используемые для ИК-спектроскопии пасты представляют собой суспензии полимера в минеральном масле. Естественно, что масло не должно обладать в исследуемой ИК-области собственным поглощением. Обычно для приготовления суспензий используют вазелиновое масло, прозрачное в широком спектральном интервале: 5000—3100, 2700—1500 см и 1300—70 см⁻¹. Для приготовления пасты полимер тщательно растирают в агатовой ступке и смешивают с небольшим количеством вазелинового масла. Затем образовавшуюся пасту наносят тонким слоем на одно из окошек разборной кюветы и накрывают сверху другим окошком; собранную таким образом кювету помещают в держатель.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа 12.1. Качественный структурно-групповой анализ мономера и полимера

Цель работы. Снять ИК-спектры мономера и полимера и идентифицировать их по наиболее сильным полосам поглощения.

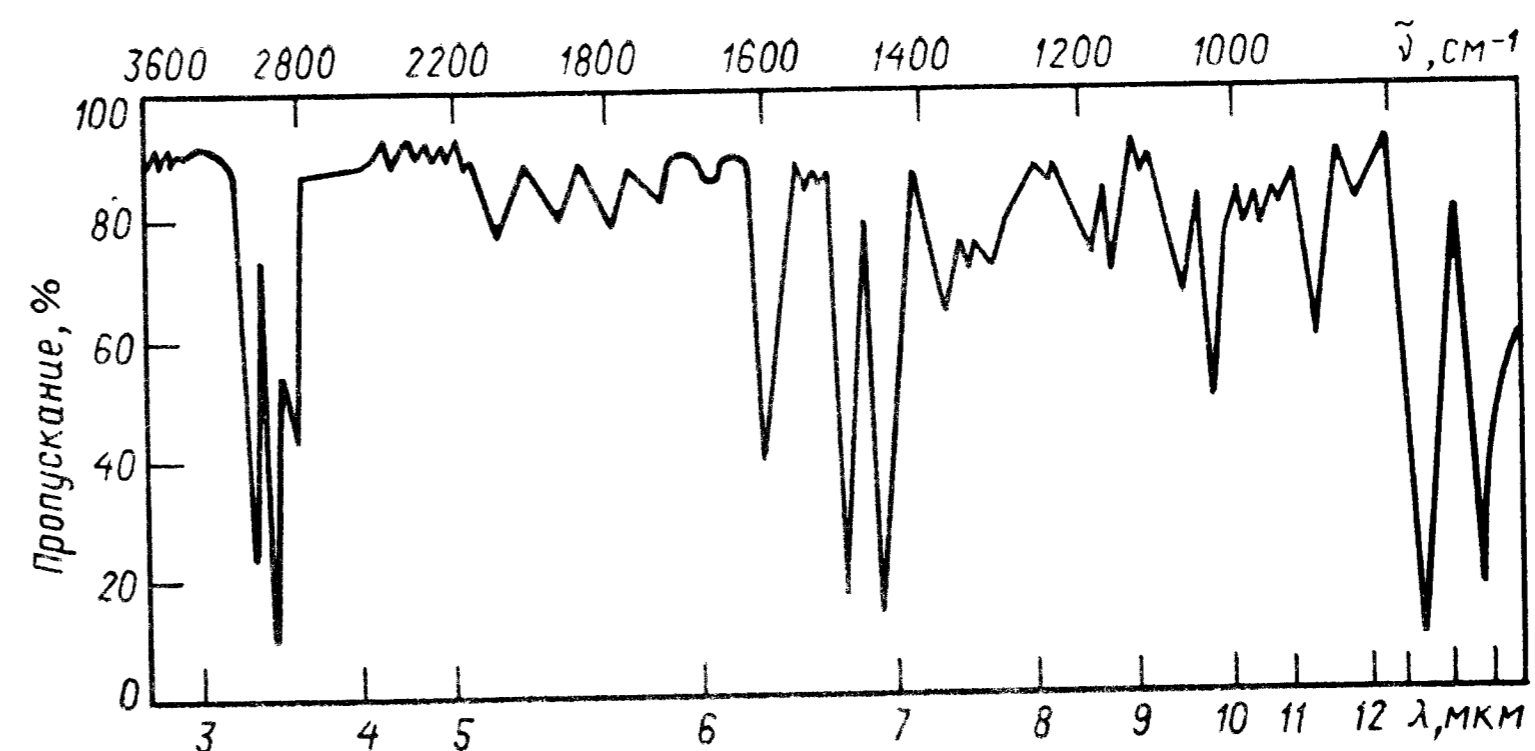


Рис. 12.3. ИК-спектр полистирола

Образцы и реактивы: порошкообразные полиметилметакрилат и полистирол, метилметакрилат, стирол, полистирол (пленка толщиной 25 мкм), вазелиновое масло.

Приборы и принадлежности: двухлучевой спектрофотометр, кюветы разборные с вкладышами (2 шт.), набор колец-стаканов, держатели для кювет, прокладки, пипетки, агатовая ступка с пестиком.

Порядок работы: 1) получение ИК-спектров мономера и полимера; 2) определение по характеристическим полосам поглощения структуры исследованных образцов.

Методика работы. Сначала производят градуировку прибора по пленке полистирола. Для этого ее закрепляют в держателе кюветы, помещают кювету в прибор и записывают спектр в соответствии с инструкцией к спектрофотометру. Полученный спектр сравнивают со спектром эталона по характерным полосам поглощения в интервале 3100—2800 и 2000—700 см⁻¹ (рис. 12.3).

Снятие ИК-спектра мономера. Каплю жидкого мономера помещают между двумя окошками разборной кюветы, закрепляют их в держателе и устанавливают в рабочем канале спектрофотометра. Из кристаллического мономера готовят суспензию (тщательно растирают 20—50 мг исследуемого вещества с 5 каплями вазелинового масла) и помещают ее в кювету спектрофотометра. Затем записывают спектр исследуемого мономера в широком интервале длин волн. По справочным данным интерпретируют наиболее интенсивные полосы поглощения исследуемого мономера.

Снятие ИК-спектра раствора полимера. Собирают две кюветы с произвольно выбранной, но одинаковой толщиной слоя и заполняют одну из них растворителем, а другую — раствором полимера заданной концентрации. Затем помещают кюветы в спектрофотометр и производят ориентировочную оценку спектра раствора. Если спектр не четкий и не

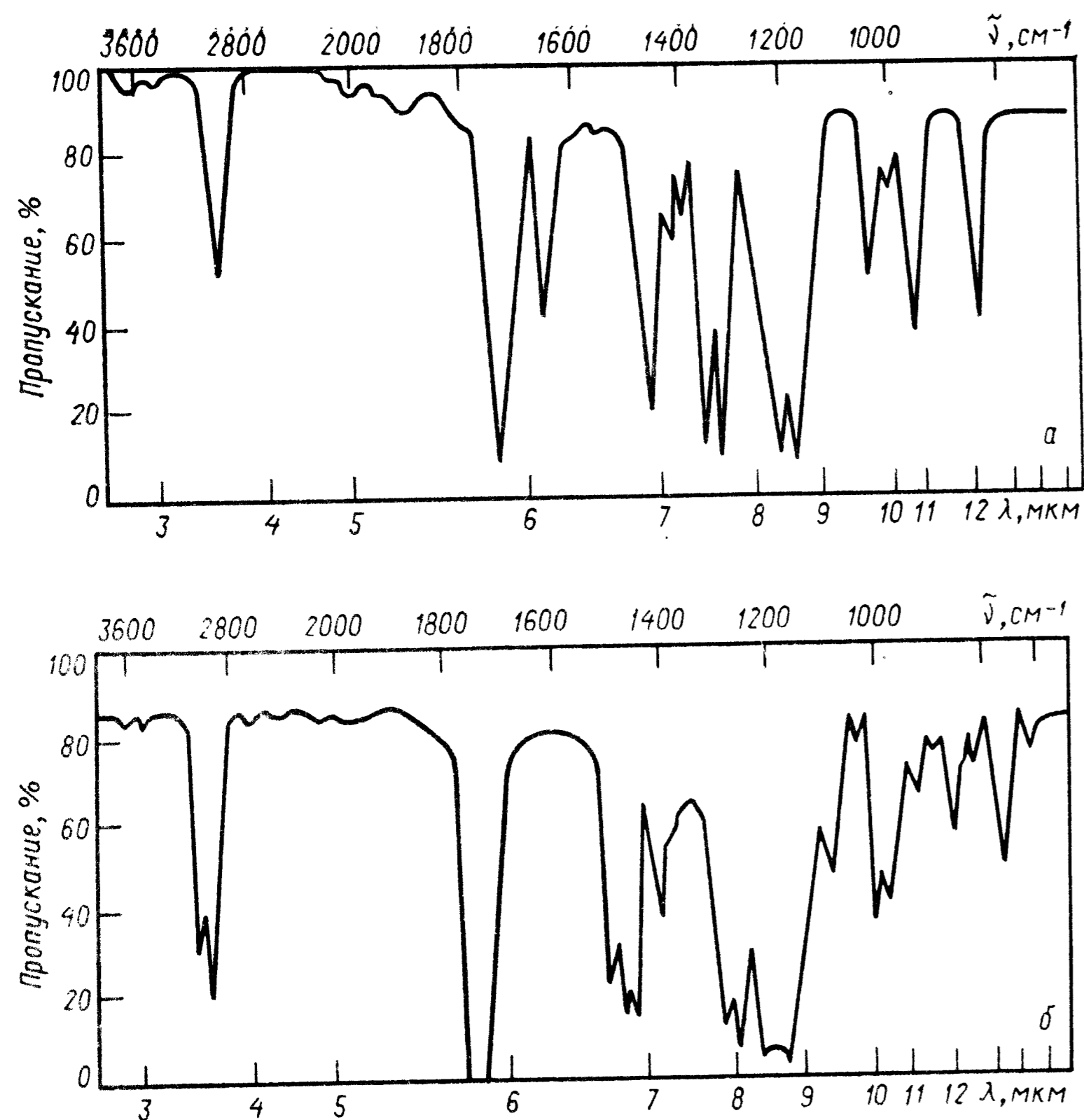


Рис. 12.4. ИК-спектры мономера и полимера:
 а — метилметакрилат (жидкость, $l=0,01$ мм); б — полиметилметакрилат (пленка)

вписывается в шкалу пропускания, то изменяют первоначально выбранную толщину слоя и повторно производят ориентировочную оценку спектра. Найдя опытным путем оптимальную толщину слоя раствора, записывают его спектр в широком интервале длин волн $700\text{—}4000\text{ см}^{-1}$. Далее по справочным данным интерпретируют спектр по наиболее интенсивным полосам поглощения.

Измерение ИК-спектра твердого полимера. Образец в виде пленки помещают между окнами разборной кюветы, закрепляют в держателе и устанавливают в рабочем канале спектрофотометра. Из порошка полимера готовят пасту по описанной выше методике. Затем записывают спектр исследуемого вещества в широком интервале длин волн. Полученный спектр интерпретируют, пользуясь справочными данными.

На рис. 12.4 в качестве примера приведены спектры метилметакрилата и полиметилметакрилата. Метилметакрилат явля-

ется сложным эфиром; из справочных данных видно, что наиболее интенсивные полосы поглощения сложных эфиров находятся в области $5,8\text{ мкм}$ (1725 см^{-1}) — валентные колебания карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$. В области $7,5\text{—}9,5\text{ мкм}$ в спектре наблюдается серия из четырех полос поглощения, которые вместе с полосой при $13,35\text{ мкм}$ (790 см^{-1}) являются характеристическими для метакрилатной структуры —CO—O—CH_3 . Доказательством наличия метильной группы являются полосы поглощения при 1380 и 2870 см^{-1} . Полоса поглощения при 1645 см^{-1} в спектре мономера обусловлена наличием двойной связи $\text{C}=\text{C}$. В спектре полимера эта полоса полностью исчезает.

Задание. На основе расшифровки спектров мономера и полимера объяснить наблюдаемые различия.

Работа 12.2. Количественное определение карбонильных групп в полиэтилене

В ИК-спектрах полиэтилена, полученного различными способами, наблюдаются различия, которые обусловлены разветвлением макромолекул полиэтилена (рис. 12.5). Это дает возможность с помощью ИК-спектроскопии определить степень ненасыщенности, концентрацию метильных групп, боковых ответвлений в макромолекулах полиэтилена различных марок. Различие между окисленным и неокисленным образцами полиэтилена можно фиксировать по появлению в спектрах окисленных образцов полосы поглощения карбонильной группы при $5,8\text{ мкм}$.

Цель работы: провести количественный ИК-анализ образцов неокисленного и термоокисленного полиэтилена.

Образцы и реактивы: полиэтилен окисленный и неокисленный (пленки толщиной $0,4\text{—}0,6\text{ мм}$).

Приборы и принадлежности: двухлучевой спектрофотометр, пресс гидравлический лабораторный.

Порядок работы: 1) получение ИК-спектров образцов неокисленного и окисленного полиэтилена; 2) определение количества карбонильных групп в исследуемых образцах.

Методика работы. Образцы для анализа получают горячим прессованием на лабораторном прессе при температуре $150\text{—}160\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 30 МПа . Для получения образца определенной толщины в пресс-форму вкладывают ограничитель соответствующей толщины с круглыми ячейками. Навеску образца полиэтилена G рассчитывают по формуле

$$G = \pi / (r^2 \delta \rho),$$

где r — радиус ячейки, см; δ — толщина образца, см; ρ — плотность полиэтилена, г/см^3 .

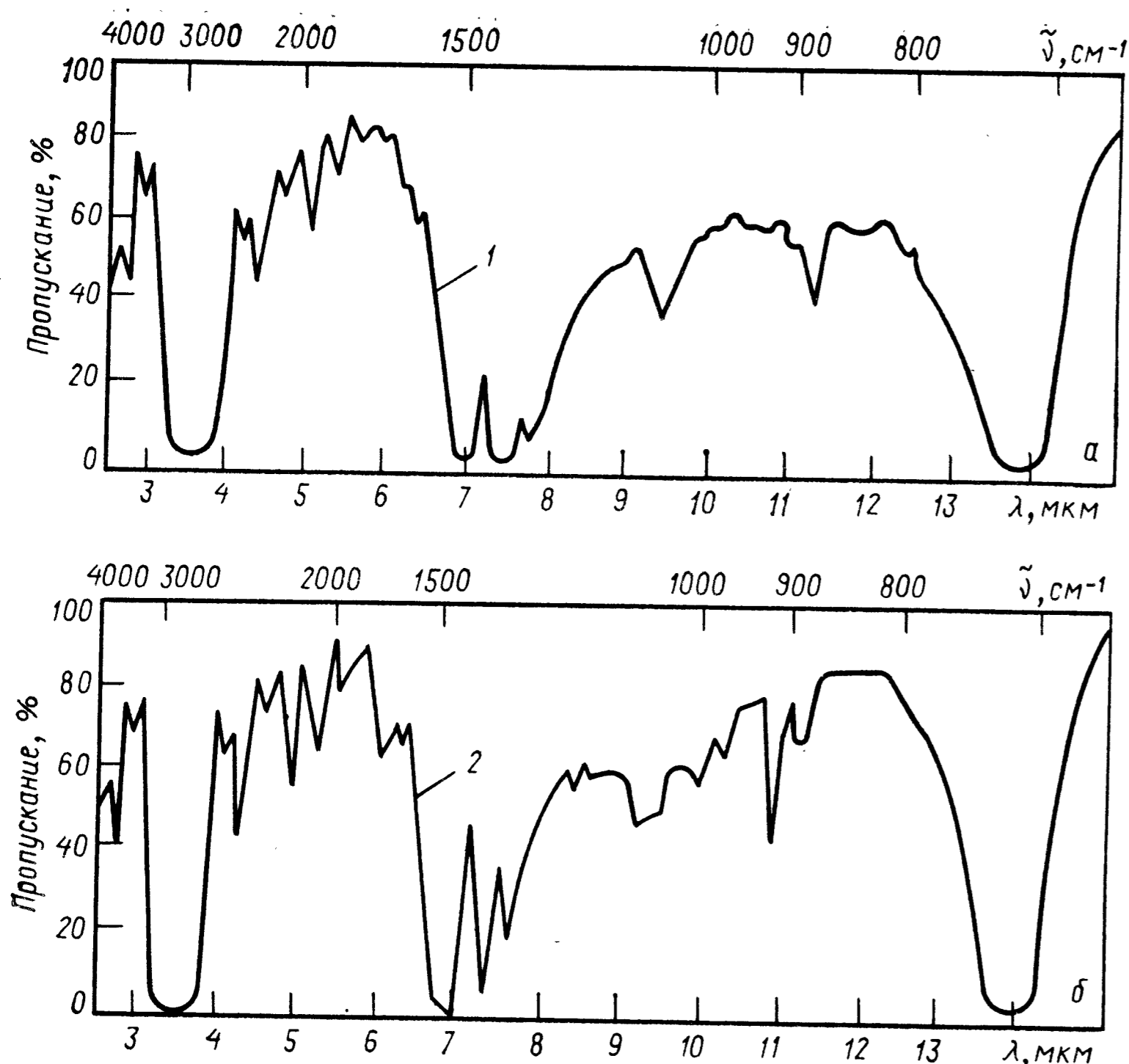


Рис. 12.5. ИК-спектры пленок полиэтилена, полученных горячим прессованием: а — полиэтилен низкой плотности ($l=0,025$ мм); б — полиэтилен высокой плотности ($l=0,5$ мм)

В качестве аналитической для проведения количественного анализа используется полоса при 1720 см^{-1} ($5,82\text{ мкм}$), соответствующая валентным колебаниям карбонильных групп кетонного и альдегидного типа. Поэтому спектры исследуемых образцов снимают в области $1600\text{—}1800\text{ см}^{-1}$ ($6,25\text{—}5,55\text{ мкм}$). Порядок снятия спектра аналогичен описанному в работе 12.1. Затем определяют значение оптической плотности в максимуме полосы поглощения при 1720 см^{-1} методом базовой линии.

На рис. 12.6 представлен пример обработки спектрограммы для количественного анализа. Базовой линией называется касательная к кривой поглощения на участках минимума. Так, для полосы А процент пропускания может быть рассчитан по формуле $T_A = I_A/I_0 \cdot 100$, а для расчета оптической плотности необходимо воспользоваться выражением

$$D_A = \lg(I_0/I_A).$$

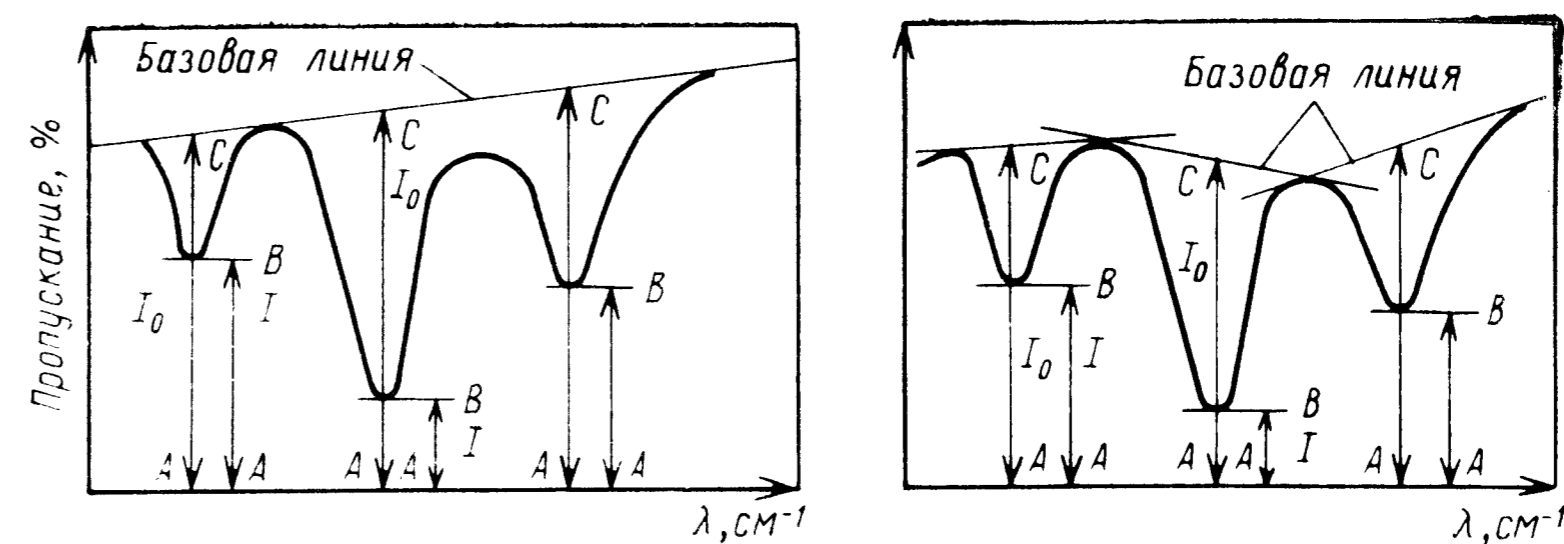


Рис. 12.6. Способы построения базовой линии

По вычисленному значению оптической плотности определяют содержание (в %) карбонильных групп (C_{CO}) в полиэтилене, пользуясь расчетной формулой:

$$C_{CO} = K(D_{1720}/\delta),$$

где D_{1720} — оптическая плотность образца в максимуме аналитической полосы; δ — толщина образца, см; K — постоянная, равная $0,0433$.

Задание: По полученным значениям содержания карбонильных групп в полиэтилене объяснить различие в строении окисленного и неокисленного полиэтилена.

Работа 12.3. Определение состава сополимера этилена с пропиленом

Для определения содержания пропилена в сополимере методом ИК-спектроскопии в качестве аналитической можно использовать полосу 1380 см^{-1} (рис. 12.7), характеризующую симметричное деформационное колебание групп CH_3 , входящих в состав только пропиленового звена сополимера. Так как интенсивность указанной полосы очень высока, лучше исследовать раствор сополимера, который получают кипячением образцов в тетрахлориде углерода. Аналитической может служить и полоса 1150 см^{-1} , обусловленная присутствием звеньев $\text{—CH}_2\text{—CH(CH}_3\text{)—}$, имеющая умеренную интенсивность. В этом случае для исследования используют образец в виде пленки, полученной прессованием. Чтобы исключить измерение толщины образца, пользуются отношением интенсивностей полос поглощения 1150 и $730\text{—}720\text{ см}^{-1}$ (маятниковые колебания последовательно соединенных трех и пяти метиленовых групп).

Цель работы: провести количественный ИК-анализ сополимера этилена с пропиленом.

Образцы и реактивы: атактический полипропилен (0,1%-й раствор в CCl_4), сополимер этилена с пропиленом (0,5%-й раствор в CCl_4), тетрахлорид углерода.

Приборы и принадлежности: двухлучевой спектрофотометр, кюветы разборные (2 шт.), держатели, прокладки, пипетки.

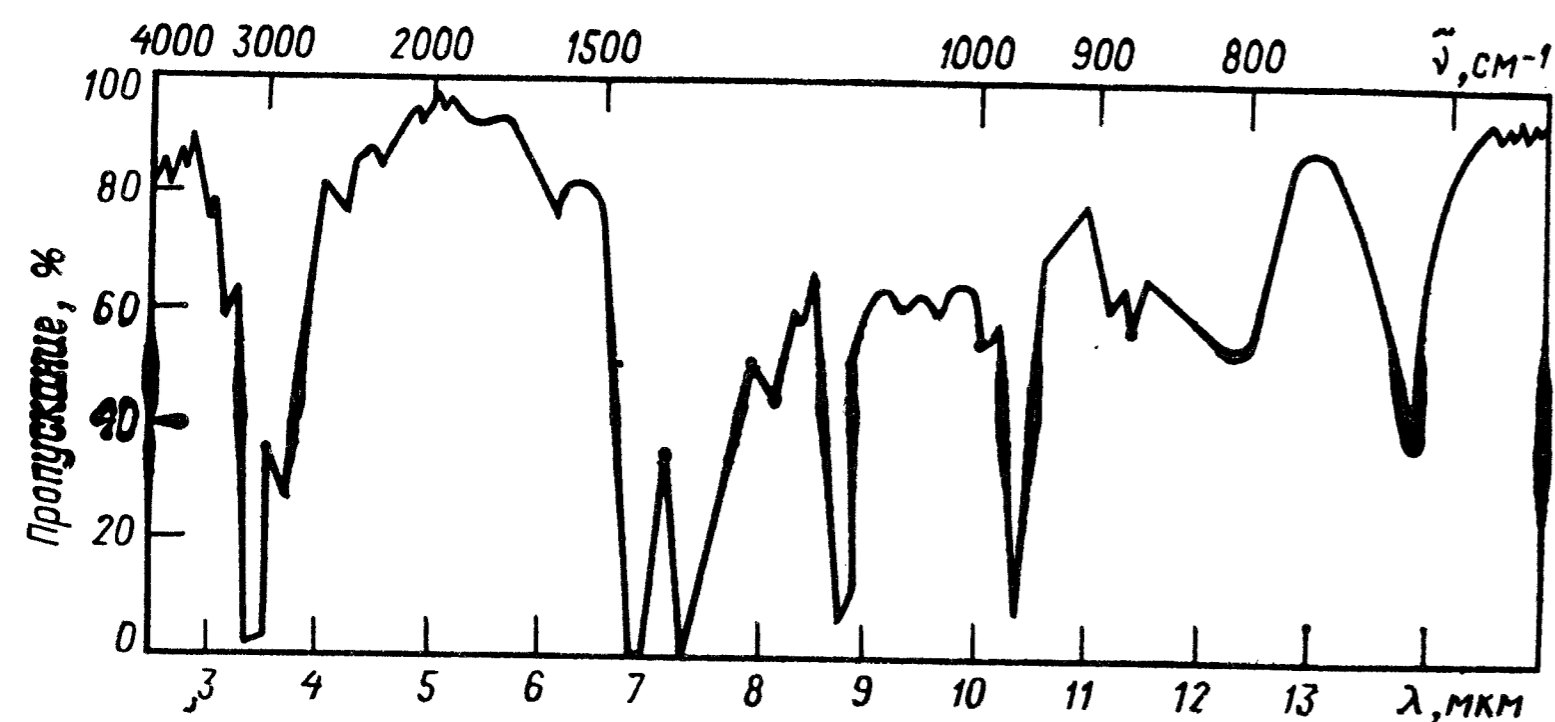


Рис. 12.7. ИК-спектр сополимера (20 : 80) этилена с пропиленом (слой между пластинами NaCl)

Порядок работы: 1) получение ИК-спектров растворов атактического полипропилена и сополимера этилена с пропиленом; 2) определение содержания полипропилена в сополимере.

Методика работы. Снимают спектр 0,1%-го раствора атактического полипропилена в CCl_4 в области $1200\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ ($8,35\text{--}6,65\text{ мкм}$) в кювете с толщиной поглощающего слоя $0,4\text{ см}$ и призмой из NaCl. Порядок снятия спектра аналогичен описанному в работе 12.1. Оптическую плотность раствора измеряют в максимуме полосы поглощения 1380 см^{-1} по методу базовой линии (см. рис. 12.6). Коэффициент поглощения полипропилена K рассчитывают по формуле

$$K = D_{1380} / (cd),$$

где c — концентрация полипропилена в растворе, г/л; d — толщина поглощающего слоя, см.

Аналогичным способом снимают спектр 0,5%-го раствора сополимера этилена с пропиленом в CCl_4 . Затем измеряют оптическую плотность раствора при 1380 см^{-1} в кювете с толщиной поглощающего слоя $0,2\text{ см}$ и рассчитывают содержание полипропилена C_n [% (масс.)] по формуле

$$C_n = (D_{1380} \cdot 100) / (Kcd).$$

Задание. Проанализировать ИК-спектр исследуемого образца сополимера этилена с пропиленом и на основании рассчитанного состава сделать вывод о строении его макромолекул.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. В чем сущность ИК-спектроскопического метода анализа полимеров?
2. Каковы особенности поглощения света веществом и какие виды колебаний вы знаете?

3. Каким законом описывается поглощение света веществом и что такое спектр поглощения?
4. Какова сущность качественного и количественного ИК-спектроскопического анализа вещества?
5. Дайте определение характеристическим полосам поглощения и приведите примеры их для наиболее распространенных химических групп.
6. Поясните принцип работы и принципиальную схему двухлучевого спектрофотометра.
7. Что такое волновое число и частота колебания?
8. Каковы способы приготовления образцов твердых веществ для ИК-спектроскопии?
9. Каковы причины, ухудшающие качество ИК-спектра?
10. Какую информацию можно получить при исследовании полимеров методом ИК-спектроскопии?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Гарутини Л. И., Позднякови Ф. О. Спектральный анализ полимеров. Л.: Химия, 1986. 248 с.
- Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров: Пер. с англ./ Под ред. В. В. Коршака. М.: Мир, 1983. Ч. 1. С. 229—262.
- Эллиот А. Инфракрасные спектры и структура полимеров: Пер. с англ./ Под ред. Р. Г. Жбанкова. М.: Мир, 1972. 159 с.
- Хислам Д., Виллис Г. А. Идентификация и анализ полимеров: Пер. с англ./ Под ред. А. Я. Лазариса. М.: Химия, 1971. 432 с.
- Аналитическая химия полимеров/Под ред. Г. Клайна: Пер. с англ. М.: Мир, 1965. Т. 2. С. 244—283.

ГЛАВА 13

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ УФ-СПЕКТРОСКОПИИ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Ультрафиолетовая (УФ) спектроскопия охватывает коротковолновую область оптического диапазона и с одной стороны примыкает к видимой области спектра, а с другой — к рентгеновской. Длины волн УФ и видимой областей принято выражать в нанометрах (нм). Весь УФ-спектр делят на ближний с длиной волны $400\text{--}300\text{ нм}$, дальний — $300\text{--}200\text{ нм}$ и так называемый вакуумный с длиной волны $200\text{--}50\text{ нм}$ (при исследовании в области 200 нм применяют специальные вакуумные приборы, так как воздух сильно поглощает жесткое УФ-излучение).

В УФ-спектроскопии используют и спектры излучения, и спектры поглощения. При исследовании полимеров пользуются в основном спектрами поглощения (абсорбционная УФ-спектроскопия).

При воздействии света УФ и видимого диапазонов длин волн происходит возбуждение электронных оболочек молекул вещества, что обусловлено переходом валентных σ - и π -электронов, а также неспаренных (не участвующих непосредственно в образовании связей) электронов из основного состояния в возбужденное с более высокой энергией. Это сопровождается появлением полос поглощения в спектре при длинах волн, соответствующих разности энергий возбужденного и невозбужденного уровней. Каждому электронному уровню молекулы соответствует набор колебательно-вращательных уровней. Так как энергия возбуждения электронных оболочек молекулы значительно больше энергии возбуждения ее колебаний, то переход электронов обычно сопровождается изменением колебательно-вращательного состояния молекулы. Поэтому молекулярно-электронные спектры жидкостей и твердых тел состоят из широких полос.

Для возбуждения валентных электронов, участвующих в образовании разных связей, требуется разная энергия. Наибольшая энергия требуется для возбуждения электронов, участвующих в образовании ординарных связей (σ -связей), наименьшая — для электронов, участвующих в образовании ненасыщенных сопряженных связей. Поэтому большинство насыщенных соединений имеют поглощение в вакуумной УФ-области (до 200 нм). Возбужденные уровни расположены настолько густо, что поглощение насыщенных соединений сплошное.

Избирательное поглощение в УФ и видимых областях спектра характерно для ненасыщенных соединений. Их поглощение определяется наличием в ненасыщенных связях легко возбудимых π -электронов. Группы атомов, ответственные за избирательное поглощение, называют *хромофорами*. Простейшими хромофорами являются группы с изолированными кратными связями $C=C$, $C\equiv C$, $C=O$ и др. Они также имеют поглощение в вакуумной УФ-области спектра или на границе рабочего интервала (около 200 нм) обычных спектрофотометров.

Положение полос поглощения хромофоров (максимум поглощения $\lambda_{\text{макс}}$) и их интенсивность могут значительно изменяться в зависимости от природы групп атомов, присоединенных к молекуле, содержащей хромофор, и не имеющих собственного поглощения. Такие группы называются *ауксохромами*. Типичными ауксохромами являются группы OH , OSn_3 , NH_2 , $N(CH_3)_2$; к ним можно отнести и атомы галогенов. Под влиянием ауксохрома происходит сдвиг полос поглощения в сторону больших (батохромный эффект) или меньших длин волн (гипсо-

Таблица 13.1. Характеристические полосы поглощения хромофоров в УФ-спектре

Хромофоры	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	Интенсивность полосы поглощения	Возбуждение
$>C=C<$	175—200	Сильная полоса	π -Электронов
$>C=O$	180—195 270—295	То же Слабая полоса	» Свободной электронной пары кислорода
$-O-H$	185	Полоса средней силы	То же
$-N\begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown H \end{matrix}$	215	То же	Свободной электронной пары азота
$-N=N-$	340—370	Слабая полоса	То же

хромный эффект). Смещение полос поглощения и увеличение их интенсивности наблюдаются также при взаимодействии хромофоров между собой. Так, сопряжение этиленовых связей вызывает батохромное смещение поглощения. Взаимодействие с ауксохромами и эффект сопряжения приводят к тому, что поглощение большинства хромофоров наблюдается в ближней УФ и видимой областях спектра, удобных для спектрального анализа. В табл. 13.1 представлены некоторые наиболее распространенные простые хромофоры и положение максимумов их полос поглощения.

Как и большинство насыщенных соединений, не содержащих кратных связей, полимеры прозрачны в ближней УФ и видимой областях спектра (полиолефины, полимеры и сополимеры хлор- и фторпроизводных этилена, поливиниловый спирт и др.). Полимеры сложных эфиров акриловых кислот (полиакрилат, полиметакрилат), поливиниловые сложные эфиры (поливинилацетали и т. п.), а также полимерные эфиры карбоновых кислот, содержащие карбонильный хромофор, поглощают на границе вакуумной УФ-области (около 200 нм). Полимеры, содержащие карбоксильный хромофор или бензольные кольца, поглощают в значительной части УФ-области. Спектры полимеров в УФ-области, как правило, невыразительны и не имеют практического применения для исследования структуры.

Фон спектра полимера обычно не мешает изменению оптической плотности хромофоров добавок, вводимых в полимеры (антиоксидантов, пластификаторов, стабилизаторов), поэтому УФ-спектроскопию применяют для анализа примесей в полимерах. Правильно выбранные аналитическая полоса поглощения и толщина поглощаемого слоя обеспечивают необходимую чувствительность анализа и его точность. Для определения интенсивности аналитической полосы поглощения используют метод базисной линии. При наличии изолированной полосы

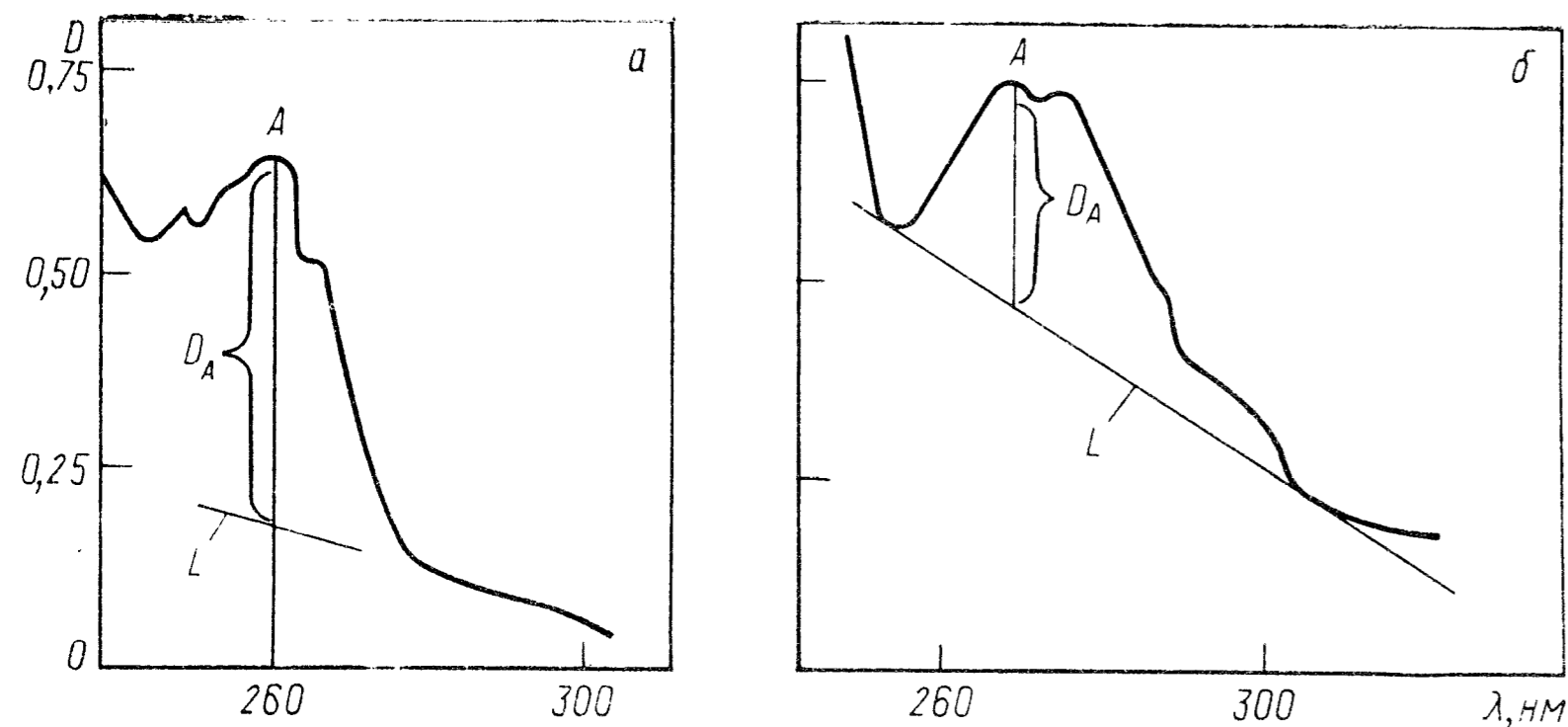


Рис. 13.1. Измерение оптической плотности методом базисной линии (пояснения в тексте)

базисную линию (линия L) проводят как прямую, сливающуюся на краях полосы с фоном поглощения (рис. 13.1, а). Однако в спектрах полимеров и других соединений наличие изолированной полосы поглощения является скорее исключением, чем правилом. При наличии двух или более перекрывающихся полос можно провести общую базисную линию (линия L), продолжая (в сторону коротких длин волн) прямолинейный участок спектра за полосой поглощения (рис. 13.1, б). В обоих методах оптическая плотность D_A данной полосы поглощения A определяется отрезком на перпендикуляре, опущенном на ось абсцисс из максимума полосы, до точки пересечения перпендикуляра с линией L . Для количественного определения оптической плотности по УФ-спектрам пользуются законом Бугера — Ламберта — Бера, из которого следует, что

$$c = D/(\epsilon l),$$

где c — концентрация частицы, обуславливающей данную полосу поглощения; D — оптическая плотность; ϵ — коэффициент поглощения, отнесенный к единице толщины поглощающего слоя (1 см) и единице концентрации испытуемого раствора (1 моль/л); l — толщина поглощающего слоя.

УФ-спектры широко используются также для исследований донорно-акцепторного взаимодействия в радикальной полимеризации, в частности при сополимеризации малеинового ангидрида со стиролом, n -диоксеном, винилциклогексаном и другими мономерами. Отмечено, что в спектрах молекулярных комплексов донорно-акцепторного типа могут наблюдаться полосы поглощения, характерные для свободных донора (D) и акцептора (A), а также полосы «переноса заряда», соответствующие различным возбужденным состояниям D^+ и A^- . В ряде случаев спектр частично диссоциированного в растворе комплекса несколько искажается налагающимся поглощением свободных

компонентов, но оно недостаточно для того, чтобы помешать определению общего вида кривых поглощения. Оптическая плотность D для данной полосы поглощения УФ-спектра раствора, содержащего донор D , акцептор A и комплекс DA состава 1:1, определяется уравнением, используя которое можно рассчитать константу комплексообразования $K = c_{DA}/(c_D c_A)$:

$$D = \lg(I_0/I) = \epsilon_D c_D l + \epsilon_A c_A l + \epsilon_{DA} c_{DA} l$$

при $D + A \rightleftharpoons DA$.

где I_0 и I — интенсивности соответственно падающего и проходящего света; ϵ — коэффициент поглощения; c — концентрация поглощающей частицы; l — толщина поглощающего слоя.

Коэффициент поглощения для свободных доноров и акцепторов можно вычислить из оптической плотности растворов известной концентрации чистых компонентов; в большинстве случаев только часть донора или акцептора входит в состав комплекса даже в присутствии большого избытка другого компонента. В таких случаях константы равновесия K и коэффициента поглощения ϵ_{DA} для донорно-акцепторного комплекса в растворе вычисляют, используя метод Бенеша и Гильдебранда. По этому методу оптические плотности D измеряют при длине волны максимума поглощения комплекса для серии растворов с различной концентрацией донора, в каждом из которых донор находится в большом избытке по сравнению с акцептором. Обычно проводят сравнительные опыты с полностью идентичными, но не содержащими акцептора смесями. В простом случае, когда при используемой длине волны заметно поглощает только комплекс, оптические плотности связаны с концентрацией комплекса и толщиной слоя уравнением

$$D = \epsilon_{DA} [DA],$$

где $[D]$, $[A]$ и $[DA]$ — концентрации донора, акцептора и комплекса соответственно.

Если начальные концентрации $[D]_i \gg [A]_i$, то константу комплексообразования можно определить по формуле

$$K = \frac{[DA]}{[D]_i([A]_i - [DA])}$$

Из последних двух уравнений следует:

$$\frac{(c_A)_i l}{D} = \left(\frac{1}{\epsilon_{DA}} + \frac{1}{K \epsilon_{DA}} \right) \frac{1}{(c_D)_i}$$

В соответствии с этим выражением для растворов комплексов состава 1:1 графики функций $(c_A)_i l/D = f[1/(c_D)_i]$ обычно являются прямыми линиями и по наклону этих прямых к отрезкам, отсекаемым ими на осях координат, можно определить K и ϵ_{DA} .

Известен другой вариант этого метода, согласно которому в качестве «свидетеля» при спектрофотометрическом измерении раствора с большим избытком донора используют раствор без акцептора, содержащий донор в той же концентрации, что и раствор комплекса. Измеренную при этих условиях оптическую плотность D' определяют по уравнению

$$D' = D - \epsilon_{Дl} \Sigma [Д] = c_{А} \epsilon_{Аl} + c_{ДА} \epsilon_{ДАl},$$

где $\Sigma [Д] \gg \Sigma [А]$ и $\Sigma [Д] - c_{ДА} \approx \Sigma [Д]$.

Кажущийся коэффициент поглощения ϵ_a акцептора в растворе донора определяется по уравнению

$$\epsilon_a = D' / l \Sigma [А].$$

Из последнего уравнения после преобразования можно получить уравнение

$$\frac{1}{\epsilon_a - \epsilon_A} = \frac{1}{K c_{Д} (\epsilon_{ДА} - \epsilon_A)} + \frac{1}{\epsilon_{ДА} - \epsilon_A}.$$

График зависимости $1/(\epsilon_a - \epsilon_A)$ от $1/c_{Д}$ представляет собой прямую линию. Коэффициент поглощения комплекса $\epsilon_{ДА}$ определяют по отрезку, отсекаемому этой линией на оси ординат, а величину K — по тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс.

УФ-спектроскопия позволяет исследовать твердые полимеры (пленки, порошки, таблетки, получаемые из тонкоизмельченной смеси полимера и бромида калия) и их растворы.

При исследовании растворов используют растворители, поглощающие свет в области длин волн менее 200 нм, например предельные углеводороды (гексан, гептан), циклогексан. Можно использовать хлороформ, этилацетат, дихлорэтан, которые поглощают свет в области менее 250 нм, а также воду, спирты и другие соединения, прозрачные для того диапазона УФ-излучения, который обычно используют в аналитических целях. Выбор растворителя ограничивается растворимостью полимеров и также возможностью искажения спектров вследствие реакций комплексообразования и ассоциаций между растворенным веществом и растворителем. Однако прозрачность растворителей в УФ-области спектра позволяет использовать поглощающий слой большой толщины, а это существенно при определении малых количеств примесей и добавок. Простота установления точной концентрации и количественных расчетов на основании закона Бугера — Ламберта — Бера — одно из преимуществ работы с растворами. Преимуществом применения пленок является отсутствие необходимости введения поправок на поглощение растворителя, а также удобство хранения образцов.

Существует два основных типа приборов для УФ-спектроскопических исследований — однолучевой и двухлучевой, каж-

дый из которых имеет свои преимущества и недостатки. Однолучевой прибор, измеряющий оптическую плотность по отдельным точкам, в сочетании с измерительной системой по схеме уравновешенного моста является наилучшим прибором для точных количественных измерений, однако работа на нем трудоемка и долговременна. Двухлучевой регистрирующий прибор позволяет получать хорошие спектры для качественного изучения, однако для количественных целей он менее точен, чем однолучевой.

Однолучевые спектрофотометры СФ-26 и СФ-16 предназначены для измерения пропускания и оптической плотности растворов и твердых веществ в диапазоне 186—1100 нм. Спектрофотометр СФ-26 поставляется в двух вариантах — основном и дополнительном, включающем цифровой вольтметр Щ1213, который используется вместо стрелочного прибора для более объективного измерения пропускания (оптической плотности). Однолучевой спектрофотометр СФ-46 со встроенной микропроцессорной системой предназначен для измерения пропускания, оптической плотности жидких и твердых веществ в области 190—1100 нм. Диспергирующим элементом служит дифракционная решетка с переменным шагом и криволинейным штрихом.

Регистрирующие двухлучевые спектрофотометры СФ-10, СФ-14, СФ-16 предназначены для измерения пропускания и оптической плотности прозрачных и мутных сред и коэффициентов диффузного отражения твердых и порошкообразных веществ в видимой области спектра (от 400 до 750 нм). Спектрофотометры состоят из осветителя, двойного призмного монохроматора, фотометра поляризационного типа, приемноусилительной части и записывающего механизма.

Прежде чем приступить к измерениям, необходимо ознакомиться с инструкцией о порядке работы на приборе!

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа 13.1. Определение содержания связанного стирола в бутадиенстирольном каучуке

Цель работы: измерить оптическую плотность раствора бутадиенстирольного каучука и определить его химический состав.

Образцы и реактивы: бутадиенстирольный каучук (очищенный), хлороформ (или гексан, дихлорэтан).

Приборы и принадлежности: мерная колба емкостью 25 см³, пипетка, спектрофотометр, кюветы кварцевые толщиной 1 мм (2 шт.), часовое стекло, шпатель.

Порядок работы: 1) приготовление раствора каучука в хлороформе; 2) проведение измерений оптической плотности раствора каучука; 3) определение химического состава каучука.

Методика работы. В мерную колбу помещают точную навеску (g) бутадиенстирольного каучука ($\approx 0,2$ г) и приливают 20 см^3 хлороформа. Колбу встряхивают до полного растворения каучука и затем, добавляя хлороформ, доводят объем раствора до метки. Приготовленным раствором каучука с помощью пипетки заполняют измерительную кювету, а кювету сравнения заполняют чистым хлороформом и проводят измерения оптической плотности при 262, 290 и 300 нм. Аналогичные измерения повторяют не менее трех раз, каждый раз заполняя измерительную кювету новым раствором каучука.

Обработка результатов. Содержание связанного стирола X рассчитывают по формуле

$$X = [D_{262} - (3,8D_{290} - 2,8D_{300} + 0,010)] (12,5/g).$$

За окончательный результат принимают среднее арифметическое из трех определений.

Задание. Проанализировать при какой длине волны наблюдается максимальная оптическая плотность; каков разброс данных рассчитанного состава каучука в параллельных измерениях.

Работа 13.2. Определение содержания фенил- β -нафтиламина в бутадиенстирольном каучуке

Цель работы: измерить оптическую плотность раствора стабилизированного бутадиенстирольного каучука и определить содержание в нем антиоксиданта — фенил- β -нафтиламина.

Образцы и реактивы: сырой бутадиенстирольный каучук, фенил- β -нафтиламин, толуол.

Приборы и принадлежности: спектрофотометр, кюветы кварцевые толщиной 1 см (2 шт.), мерные колбы емкостью 50 см^3 (2 шт.), 100 и 250 см^3 , пипетки, часовое стекло, шпатель.

Порядок работы: 1) приготовление раствора фенил- β -нафтиламина и сырого бутадиенстирольного каучука в толуоле; 2) измерение оптической плотности растворов; 3) расчет содержания антиоксиданта в каучуке.

Методика работы. Навеску фенил- β -нафтиламина ($\approx 0,06$ г), взвешенную на аналитических весах, помещают в мерную колбу емкостью 100 см^3 и растворяют в толуоле. Оптическую плотность раствора D измеряют при $\lambda = 309$ нм. Путем разбавления в мерной колбе емкостью 50 см^3 , добиваются такой концентрации раствора, при которой оптическая плотность раствора составляет $0,4—1,0$. Затем точно взвешенный образец каучука ($g \approx 0,10—0,12$ г), содержащий $\approx 1,5—2$ мг фенил- β -нафтиламина, помещают в мерную колбу емкостью 250 см^3 и растворяют в 200 см^3 толуола. Колбу встряхивают до полного растворения каучука и добавляют толуол, доводя объем раствора до метки.

Оптическую плотность полученного раствора измеряют при той же длине волны (≈ 309 нм).

Кювету сравнения при всех измерениях заполняют чистым толуолом. Если оптическая плотность D_1 находится за пределами интервала $0,4—1,0$, то раствор каучука в мерной колбе емкостью 50 см^3 разбавляют так, чтобы оптическая плотность находилась в указанном интервале.

Обработка результатов. Содержание антиоксиданта X вычисляют по формуле

$$X = 250(D_1 - D_2)(\epsilon_1/g),$$

где D_2 — поправка на фоновое поглощение полимера; ϵ_1 — показатель поглощения фенил- β -нафтиламина.

Величину ϵ_1 определяют по формуле

$$\epsilon_1 = D/(lc),$$

где l — толщина кюветы ($l = 1$ см); c — концентрация фенил- β -нафтиламина ($g/100 \text{ см}^3$), при которой измерена D .

Поправкой на фоновое поглощение полимера D_2 можно пренебречь, так как при указанной концентрации раствора каучука она очень мала.

Задание. Провести аналогичные измерения оптической плотности (D_1) растворов каучука с концентрацией полимера $c = 0,4$ г/л и рассчитать содержание антиоксиданта с учетом фонового поглощения полимера ($D_2 = 0,085$).

Работа 13.3. Определение состава комплекса стирола с малеиновым ангидридом

Цель работы: измерить оптическую плотность растворов стирола и малеинового ангидрида при различных соотношениях компонентов и определить состав донорно-акцепторного комплекса.

Образцы и реактивы: стирол, малеиновый ангидрид, хлороформ.

Приборы и принадлежности: спектрофотометр, кюветы кварцевые толщиной 1 см (2 шт.), мерные колбы емкостью 100 см^3 (5 шт.), микропипетка на $0,1 \text{ см}^3$, часовое стекло, шпатель.

Порядок работы: 1) приготовление растворов стирола (донора, Д) и малеинового ангидрида (акцептора, А) в хлороформе; 2) измерение оптической плотности растворов; 3) определение состава донорно-акцепторного комплекса.

Методика работы. Состав донорно-акцепторного комплекса определяют по методу «изомольных серий». Для этого готовят пять растворов донора и акцептора в хлороформе с общей мольной концентрацией $0,005$ моль/л и мольным соотношением Д:А = 1:4; 2:3; 1:1; 3:2 и 4:1; концентрация мономеров во всех пяти растворах должна быть одинакова. Для этого навески малеинового ангидрида $0,396$; $0,353$; $0,251$; $0,198$

Таблица 13.2. Форма записи результатов

λ , нм	D				
	1:4	2:3	1:1	3:2	4:1

и 0,099 г помещают в пять мерных колб емкостью 100 см³ и приливают по 50 см³ хлороформа. Колбы встряхивают до полного растворения малеинового ангидрида. Затем в колбы с помощью микропипетки вносят соответственно пять рассчитанных количеств стирола (0,01; 0,023; 0,029; 0,034 и 0,046 см³) и доливают хлороформом до меток. Оптическую плотность растворов измеряют в диапазоне длин волн 250—400 нм (через каждые 50 нм). Кювету сравнения заполняют чистым хлороформом. Результаты измерений вносят в табл. 13.2.

Обработка результатов. По данным таблицы строят кривые зависимости оптической плотности (при различных длинах волн λ) растворов от содержания стирола в исходной смеси (рис. 13.2). Положение максимума поглощения указывает на состав образующегося комплекса.

Задание. Охарактеризовать структуру образовавшегося комплекса и определить его тип.

Работа 13.4. Определение константы комплексообразования стирола с малеиновым ангидридом

Цель работы: измерить оптическую плотность растворов стирола и малеинового ангидрида и определить константу комплексообразования.

Образцы и реактивы: стирол, малеиновый ангидрид, хлороформ.

Приборы и принадлежности: спектрофотометр, кюветы кварцевые толщиной 1 см (2 шт.), мерные колбы емкостью 100 см³ (6 шт.) и 250 см³ (5 шт.), пипетки, микропипетка на 0,1 см³, часовое стекло, шпатель.

Порядок работы: 1) приготовление растворов стирола (донора, Д) и малеинового ангидрида (акцептора, А) в хлороформе с постоянной концентрацией акцептора (0,001 моль/л) и переменной концентрацией донора (от $0,1 \cdot 10^{-2}$ до $0,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л); 2) измерение оптической плотности растворов; 3) расчет мольного коэффициента поглощения ϵ и построение зависимости $\epsilon = f(\lambda)$; 4) определение константы комплексообразования.

Методика работы. В 5 мерных колб емкостью 250 см³ загружают с помощью микропипетки стирол (0,29; 0,20; 0,15; 0,08 и 0,03 см³) и затем хлороформом заполняют их до метки.

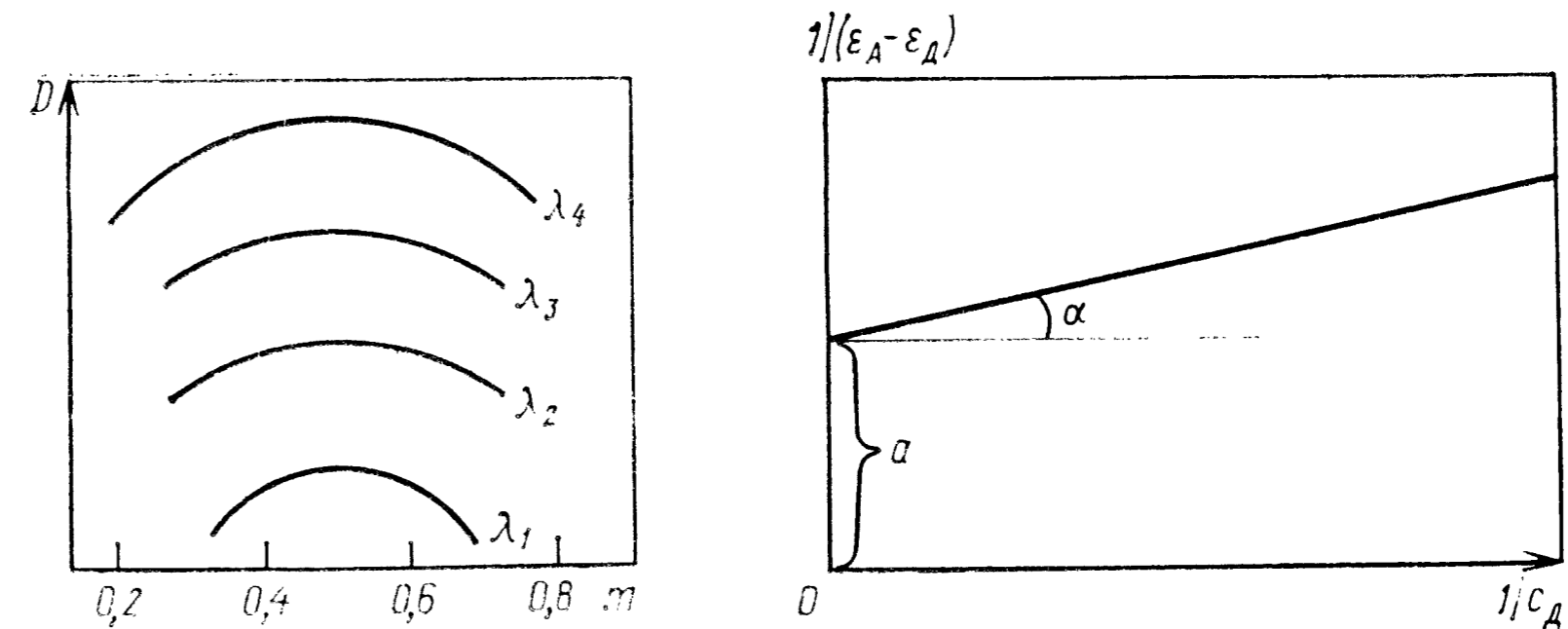


Рис. 13.2. Зависимость оптической плотности от состава мономерной смеси (m — мольная доля акцептора или донора)

Рис. 13.3. График для определения константы комплексообразования

В 6 мерных колб емкостью 100 см³ помещают навески малеинового ангидрида (по 0,01 г в каждую), взвешенные с точностью до четвертого знака. В одну колбу приливают до метки хлороформ, в остальные — приготовленные растворы стирола в хлороформе из мерных колб емкостью 250 см³. УФ-спектры снимают в диапазоне длин волн 250—400 нм. При измерениях оптической плотности малеинового ангидрида в хлороформе кювету сравнения заполняют хлороформом, в остальных случаях — хлороформным раствором стирола с той же концентрацией стирола, что и в испытуемом растворе. Результаты измерений вносят в табл. 13.3.

Обработка результатов. По уравнению Бугера — Ламберта — Бера вычисляют мольные коэффициенты поглощения малеинового ангидрида в растворе хлороформа $\epsilon_A = D/(c_A l)$ и в растворе стирола $\epsilon_a = D'/(c_A l)$ и рассчитывают величину $1/(\epsilon_a - \epsilon_A)$. Затем строят график зависимости $1/(\epsilon_a - \epsilon_A)$ от $1/c_D$ (рис. 13.3). Коэффициент поглощения комплекса ϵ_{DA} определяют по отрезку a , отсекаемому полученной прямой на оси ординат, а константу комплексообразования K — по тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс.

Задание. Написать структуру комплекса и оценить по значению константы комплексообразования к какому типу относится данный комплекс.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Каковы возможности применения УФ-спектроскопического метода анализа в полимерной химии?
2. Какова сущность качественного и количественного УФ-спектроскопического анализа вещества?

Таблица 13.3. Форма записи результатов

№ п/п	c_A , моль/л	c_D , моль/л	λ , нм	D	D'	$1/c_D$	ϵ_A	ϵ_a	$\frac{1}{\epsilon_a - \epsilon_A}$

3. Охарактеризуйте основные методы определения оптической плотности растворов полимеров при УФ-спектроскопическом анализе.
4. Дайте определение хромофорам в УФ-спектрах, приведите примеры.
5. Каковы возможности использования УФ-спектров при исследовании донорно-акцепторного взаимодействия?
6. Объясните сущность метода Бенеша и Гильдебранда при исследовании донорно-акцепторных комплексов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Тарутина Л. И., Позднякова Ф. О. Спектральный анализ полимеров. Л.: Химия, 1986. 248 с.
- Исхакова Н. А., Фихтенгольд В. С., Красикова В. И. Методы исследования состава эластомеров. М.: Химия, 1974. 104 с.
- Эндрюс Л., Кифер Р. Молекулярные комплексы в органической химии: Пер. с англ./Под ред. И. И. Моисеева. М.: Мир, 1967. 208 с.
- Аналитическая химия полимеров/Под ред. Г. Клайна: Пер. с англ. М.: Мир, 1965. Т. 2. С. 226—243.

ГЛАВА 14

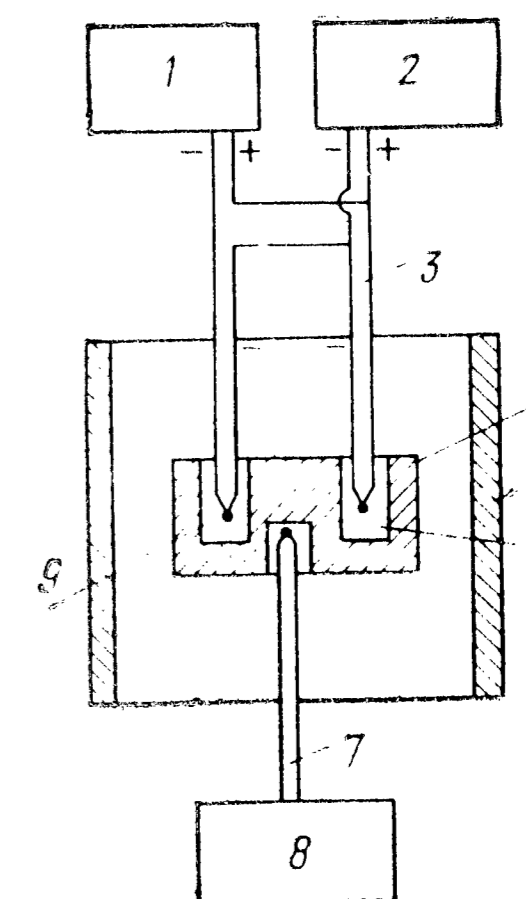
ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЛИМЕРОВ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Термический анализ применяется для исследования процессов, происходящих в индивидуальных веществах или многокомпонентных системах при нагревании или охлаждении и сопровождающихся изменением внутреннего теплосодержания системы. Термический анализ объединяет группу методов, отличающихся аппаратным оформлением и измеряемой характеристикой. Если измеряется температура образца, метод называется термографией, масса образца — термогравиметрией, количество выделившегося тепла — калориметрией, объем — дилатометрией и т. д.

Рис. 14.1. Схема прибора для дифференциально-термического анализа:

1 — регистратор разности температур; 2 — регистратор температуры образца; 3 — комбинированная термопара; 4 — блок для исследуемого образца и инертного вещества; 5 — печь; 6 — ячейка с исследуемым образцом; 7 — термопара; 8 — программный регулятор нагрева печи; 9 — ячейка с инертным веществом



ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

При термографическом анализе регистрируемой характеристикой вещества является температура T как функция времени t . При этом записывается термограмма в координатах $T-t$ (абсолютная схема эксперимента). Наиболее ценную информацию получают методом дифференциально-термического анализа (ДТА), при котором измеряется разность температур ΔT исследуемого образца и инертного эталона (рис. 14.1). В качестве эталона используют вещество, не претерпевшее термических превращений в данном температурном интервале. При этом термограмма записывается в координатах $\Delta T-t$ (дифференциальная схема эксперимента). На рис. 14.2 представлена схематическая кривая ДТА полимера, охватывающая всю температурную область существования полимера. Пики, расположенные над основной (базовой) линией, обычно соответствуют экзотермическим процессам (кристаллизация, окисление), а пики под основной (базовой) линией — эндотермическим (плавление, деструкция), для стеклования характерен перегиб на кривой ДТА.

Превращения, происходящие в полимерах при изменении температуры, можно разделить на две группы — физические и химические.

Физические превращения. Физические переходы в полимерах, изучаемые методом ДТА, по мере повышения температуры располагаются в следующем порядке: стеклование, «холодная» кристаллизация, переходы типа кристалл — кристалл, кристаллизация из расплава, плавление. *Стеклование*, не являясь фазовым переходом, характеризуется постепенным изменением теплоемкости с температурой. На кривых ДТА это отражается отклонением от базовой линии в сторону ступенчатого уменьшения ΔT . За температуру стеклования обычно принимают начало этого отклонения.

Кристаллизация полимеров обычно сопровождается выделением скрытой теплоты, что на термограммах выражается экзотермическими пиками (в том случае, если скорость кристаллизации выше скорости охлаждения или нагревания). Пло-

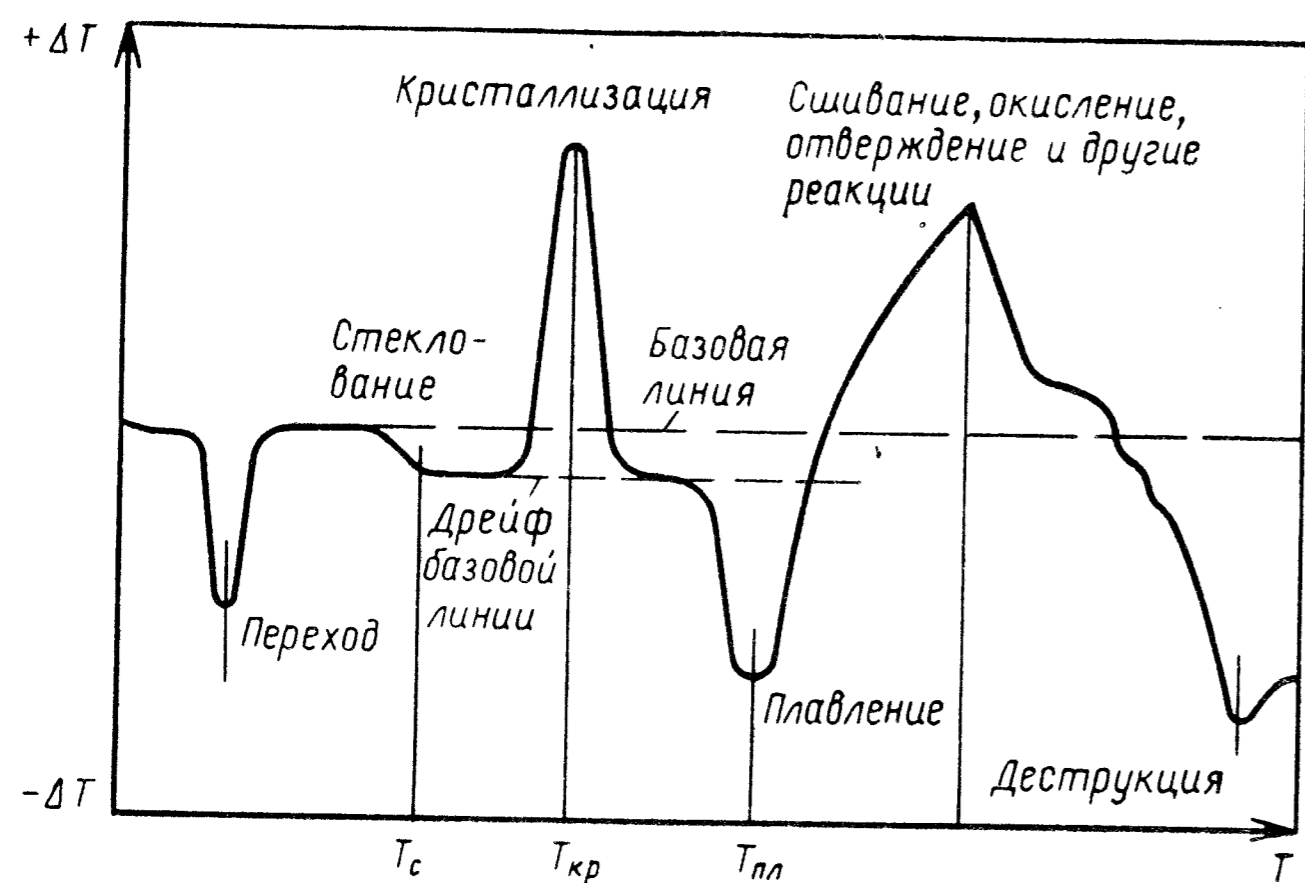


Рис. 14.2. Схематическая кривая дифференциально-термического анализа полимера

щад под пиками соответствуют теплоте фазовых превращений и по абсолютной величине одинаковы для кристаллизации и плавления. Однако отсутствие экзотермических пиков на термограммах не является доказательством того, что кристаллизации не происходит, поскольку она может осуществляться очень медленно. Характерными точками пика являются температуры его начала, максимума и окончания. Некоторые полимеры (например, полиэферы, полиуретаны) могут кристаллизоваться при нагревании при температурах значительно ниже температуры плавления, но выше их температуры стеклования. Это называется «холодной» кристаллизацией. При этом происходит упорядочение близлежащих соседних звеньев в аморфных областях, не сопровождающееся перестройкой в расположении молекул. Экзотермический пик «холодной» кристаллизации предшествует эндотермическому пику плавления полимера.

Особенно часто с помощью ДТА исследуют процесс *плавления* полимеров, т. е. переход из кристаллического состояния в аморфное. Из-за дефектности кристаллической структуры полимеров эндотермический пик плавления находится в температурном интервале, ширина которого обусловлена неоднородностью макромолекул по молекулярной массе и особенностью структуры полимеров (степенью кристалличности, размером и типом надмолекулярных образований). Начало плавления определяют по началу резкого отклонения кривой ДТА от базовой линии (см. рис. 14.2), а за температуру плавления принимают температуру, соответствующую максимуму пика. Для многих полимеров характерно наличие на кривой ДТА в обла-

сти плавления не одного, а двух или нескольких пиков. Это объясняется существованием в полимерах кристаллитов различной степени совершенства, а также полиморфизмом полимера, т. е. его способностью существовать в нескольких кристаллических модификациях. По площадям пиков плавления можно определить *теплоты плавления*, предварительно прокалибровав прибор по веществу с известной теплотой:

$$\Delta H = \frac{\Delta H_{эт} A m_{эт}}{A_{эт} m} \quad (14.1)$$

где ΔH — теплота плавления полимера, Дж/г; $\Delta H_{эт}$ — теплота плавления эталона, Дж/г; m и $m_{эт}$ — масса образца полимера и эталона, г; A и $A_{эт}$ — площади пиков полимера и эталонного вещества.

Например, для расчета истинных теплот плавления полиэтилена прибор калибруют по бензойной кислоте, теплота плавления которой 142,4 Дж/г.

Если известна теплота плавления ΔH^* полностью закристаллизованного полимера, то *степень кристалличности* α можно определить по уравнению

$$\alpha = (\Delta H / \Delta H^*) \cdot 100. \quad (14.2)$$

В качестве ΔH^* для полиэтилена принята теплота плавления кристаллического дотриаконтана $C_{32}H_{66}$, равная 271,3 Дж/г (работы 14.2—14.4).

Химические превращения. С помощью ДТА можно изучать процессы получения полимеров (определять оптимальные условия реакции, исследовать влияние состава на их скорость и др., работа 14.7) и химические превращения полимеров. Например, можно определить оптимальные условия вулканизации каучуков, отверждения эпоксидных смол (работа 14.6), охарактеризовать способность полимера к окислению. Кроме того, ДТА широко применяют для оценки термостабильности и термодеструкции полимеров (работа 14.5).

Более детальные сведения о термическом поведении полимеров дает совмещение ДТА с другими методами исследования: измерением электропроводности, термогравиметрией, термомеханическим методом, газовой хроматографией.

Существует много приборов для проведения ДТА (дифференциальных термографов), отличающихся устройством нагревательных элементов, регистрирующих приборов и т. п. Однако принцип действия всех этих приборов в общем один и тот же (см. рис. 14.1).

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Некоторые химические процессы, протекающие в веществе при нагревании, сопровождаются изменением его массы (термоокисление, деструкция и др.). Поэтому метод ДТА может быть

существенно дополнен применением термогравиметрического анализа (ТГА), сущность которого заключается в оценке изменения массы полимера в зависимости от температуры. Разновидностями ТГА являются: а) изотермическая (или статическая) термогравиметрия (ТГ), когда массу образца измеряют во времени при постоянной температуре; б) квазистатическая (или ступенчатая), когда образец выдерживают при какой-либо температуре до постоянного значения массы с последующим ступенчатым повышением температуры образца; в) динамическая, когда измеряют массу образца при непрерывном нагревании с определенной скоростью.

Кривая зависимости изменения массы от температуры называется термогравиметрической кривой или кривой ТГ. По кривой ТГ можно определить *термостабильность (термостойкость)* полимера. Термостабильность оценивается температурой начала разложения полимера T_n , при которой начинается потеря массы и кривая ТГ отклоняется от исходного нулевого значения, а также температурами T_{10} , T_{20} , T_{50} , при которых происходит потеря 10, 20 и 50% массы в одних и тех же условиях эксперимента (скорость нагрева, среда и т. д.). Температура, при которой происходит полное разложение вещества, называется конечной температурой разложения T_k .

ДЕРИВАТИВНАЯ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЯ

Деривативная термогравиметрия (ДТГ) регистрирует скорость изменения массы вещества во времени. Кривая ДТГ записывается в виде ряда пиков, положение которых совпадает по температурной шкале со ступенями кривой ТГ (рис. 14.3). С помощью кривых ДТГ можно определить температурные пределы реакции и температуру, соответствующую максимальной скорости реакции. Математической обработкой кривых ТГ и ДТГ можно рассчитать кинетические параметры процесса деструкции вещества: энергию активации E_a и порядок реакции n . Предложено несколько методов расчета, из которых наибольшее применение нашли метод Фримена и Кэрола и метод двойного логарифмирования.

Метод Фримена и Кэрола. Согласно этому методу для текущей скорости разложения ω_t конденсированного вещества, соответствующей температуре T , в данный момент времени t справедливо выражение

$$\omega_t = -dG/dT = (Z/\beta) e^{E_a/RT} G^n, \quad (14.3)$$

где G — масса образца, расходуемого в реакции, мг; T — температура, К; Z — предэкспонента в уравнении Аррениуса; β — скорость нагрева, К/мин; R — универсальная газовая постоянная, кДж/(моль·К).

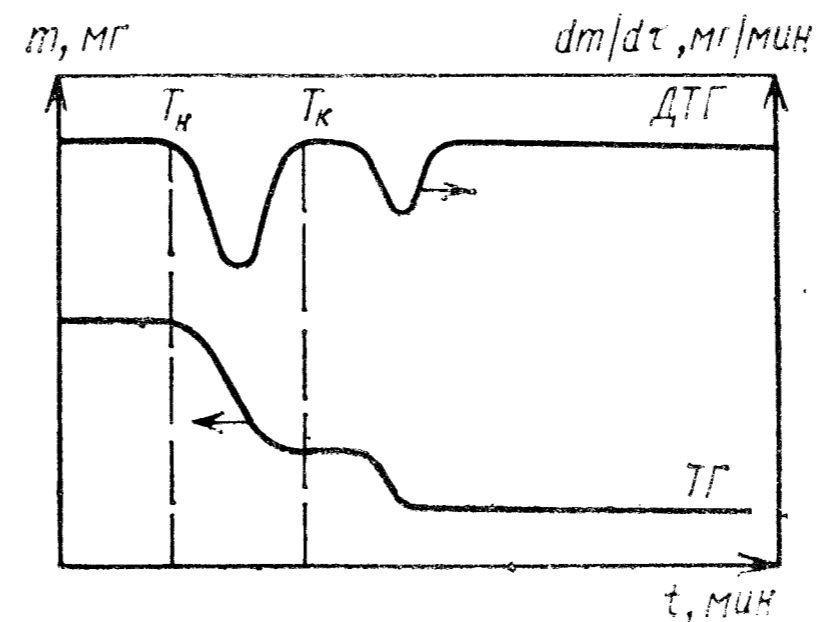


Рис. 14.3. Типичные кривые ТГ и ДТГ

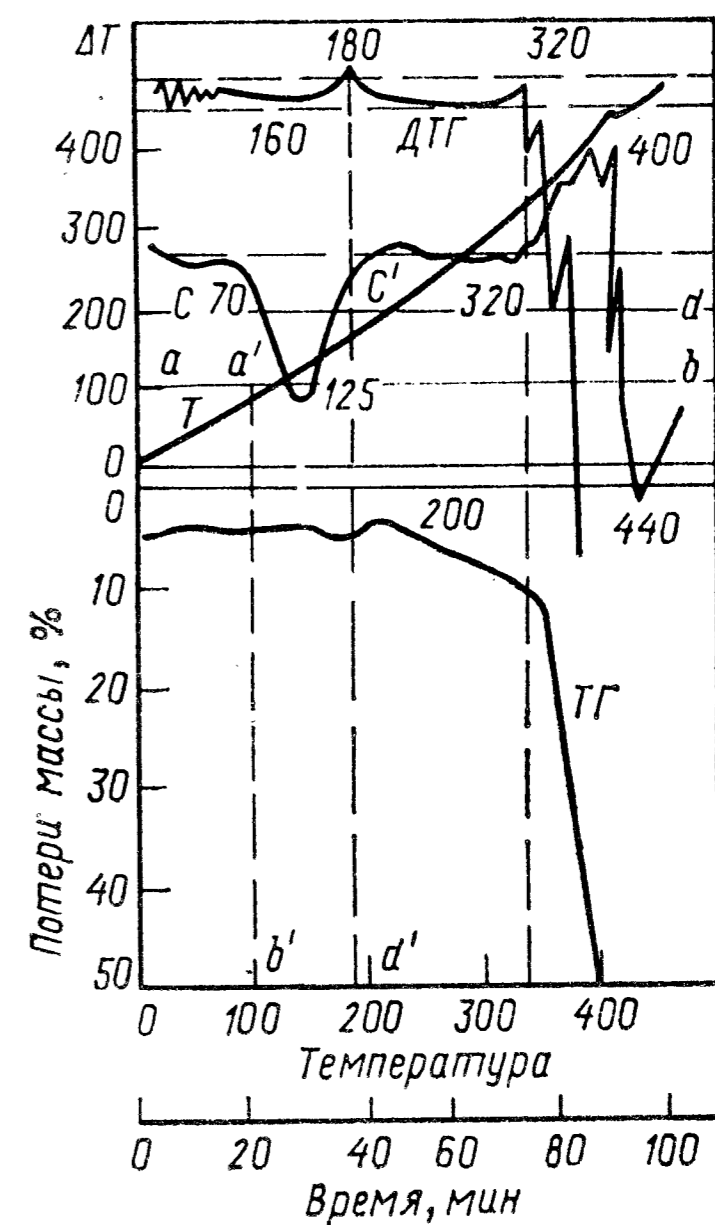


Рис. 14.4. Дериватограмма полиэтилена:

ТГ — термогравиметрическая кривая; ДТГ — кривая дифференциального термогравиметрического анализа; ДТА — кривая дифференциально-термического анализа; Т — кривая изменения температуры

Если уравнение (14.3) применить для двух температур при $\beta = \text{const}$, то после логарифмирования и вычитания одного из другого получают следующие выражения:

$$\Delta \lg \omega_t = n \Delta \lg G - (E_a/2,303R) \Delta(1/T), \quad (14.4)$$

или

$$\Delta \lg \omega_t = n \Delta \lg G - (E_a/2,303R) \Delta(1/T), \quad (14.5)$$

где

$$\omega_t = \omega_t \beta. \quad (14.6)$$

Таким образом, из одной кривой ТГ могут быть найдены величины E_a и n . Для этого необходимо построить зависимости $\lg \omega_t$ от $\lg G$ и $\lg \omega_t$ от $1/T$. По тангенсу угла наклона первой из них находят порядок реакции n , второй — энергию активации $E_a = 2,303 R \lg \alpha$.

Метод двойного логарифмирования. При постоянной скорости нагревания с учетом того, что термоокислительная деструкция полимеров протекает, как правило, по реакции первого порядка справедливо уравнение

$$\ln[\ln(G_i/G)] = -\frac{E}{RT} + \ln \left[\frac{Z \Delta T}{\beta} \right], \quad (14.7)$$

где $\Delta T = T - T_i$ — постоянная величина; G_i и G — масса образца при температурах T_i и T .

Построив графическую зависимость в координатах $\ln[\ln(G_i/G)] - 1/T$ и определив тангенс угла наклона получен-

ной прямой, по уравнению $E_a = \text{tg } \alpha RT$ можно рассчитать E_a процесса термодеструкции полимера.

Методика расчета E_a термодеструкции полимеров обоими методами приведена в работе 14.5.

Наиболее распространенным и универсальным прибором для проведения ДТА и ТГА является дериватограф системы Паулик—Эрдеи фирмы МОМ (Венгрия). Прибор работает автоматически, запись температурных кривых и убыли массы осуществляется фоторегистрирующим прибором или самописцем. Равномерность прогрева печи обеспечивается программным управлением при скорости подъема температуры 0,5—20 °С/мин; максимальная температура печи составляет 1200—1500 °С. С помощью дериватографа на одном образце можно одновременно определять потерю массы (кривая ТГ), скорость изменения массы (кривая ДТГ), тепловые эффекты (кривая ДТА) и изменение температуры (кривая Т). Типичные кривые, полученные на дериватографе, приведены на рис. 14.4.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа 14.1. Определение температур физических и химических превращений полимера

Цель работы: определить температуры физических и химических превращений полимера (температуры плавления, стеклования, окисления и деструкции) по кривой ДТА и ТГ.

Образцы и реактивы: образец полиэфира, полиамида или полиолефина, оксид алюминия, проявитель, закрепитель (для фотобумаги).

Приборы и принадлежности: дериватограф, тигли (2 шт.), фотобумага, ванночки для обработки фотобумаги.

Порядок работы: 1) проведение ДТА и ТГА образца полимера на дериватографе; 2) определение по кривым ДТА и ТГ температур физических и химических превращений полимера.

Методика работы. Навеску исследуемого полимера ($\approx 0,1$ г) помещают в один платиновый тигель, а в другой— такую же навеску эталонного вещества. Оба тигля помещают в дериватограф на термодулы, накрывают кварцевым стаканом, опускают печь и образцы подвергают анализу согласно инструкции к прибору.

Обработка результатов. На дериватографе записывают кривые ДТА, ДТГ, ТГ и Т в виде функции определяемой величины от времени (рис. 14.4). Для их обработки осуществляют перевод в кривые зависимости от температуры. Это осуществляется при помощи кривой Т, показывающей изменение температуры исследуемого образца во времени. Для нанесения на ось абсцисс температурной шкалы через точки пересечения горизонтальных калибровочных линий температуры ($ab, cd \dots$) и кри-

вой Т (точки $a', c' \dots$) опускают перпендикуляры ($a'b', c'd' \dots$) на ось абсцисс и наносят соответствующие значения температур. На основании полученной температурной шкалы определяют температуры переходов на кривых ДТА, ДТГ, ТГ, проектируя характерные точки перегибов на ось абсцисс. Кроме того, проектируя минимумы кривой ДТГ на кривую ТГ, можно определить изменение массы, вызванное какими-либо переходами.

Потерю массы образцы (в %) находят на кривой ТГ, пользуясь штриховальной сеткой. Определяют температуру начала термодеструкции T_n , а также температуры, соответствующие потере 10, 20 и 50% массы образца полимера — T_{10} , T_{20} и T_{50} .

Задание. Проанализировать кривые ДТА, ДТГ и ТГ и объяснить изменения, происходящие при нагревании исследуемого образца полимера.

Работа 14.2. Определение истинной температуры плавления кристаллического полимера

Цель работы: провести ДТА полимера при различных скоростях нагрева и определить истинную температуру плавления полимера.

Образцы и реактивы: изотактический полипропилен, оксид алюминия (эталон), проявитель, закрепитель для фотобумаги.

Приборы и принадлежности: дериватограф, тигли (5 шт.), ванночки для обработки фотобумаги.

Порядок работы: 1) проведение анализа образца полипропилена на дериватографе при четырех разных скоростях нагрева; 2) определение истинной температуры плавления полимера.

Методика работы. Четыре навески полипропилена (по 0,1 г) помещают в тигли и проводят анализ в одинаковых условиях при скоростях нагрева 5, 10, 15 и 20 °С/мин в соответствии с инструкцией к дериватографу. Обработка экспериментальных кривых аналогична приведенной в работе 14.1. На кривых ДТА отмечают температуры начала плавления полимера $T_{пл}^0$. Затем строят график зависимости $T_{пл}^0$ от скорости нагрева. Экстраполяцией $T_{пл}^0$ на нулевую скорость нагрева определяют истинную температуру плавления полимера.

Задание. Проанализировать высоту и форму эндотермических пиков плавления, рассчитать площади пиков и объяснить причину их изменения в зависимости от скорости нагрева.

Работа 14.3. Определение теплоты плавления и степени кристалличности полиэтилена

Цель работы: провести ДТА полиэтилена и определить его теплоту плавления и степень кристалличности.

Образцы и реактивы: полиэтилен низкой и высокой плотности, оксид алюминия (эталон), проявитель, закрепитель (для фотобумаги).
Приборы и принадлежности: дериватограф, тигли (3 шт.), ванночки для обработки фотобумаги.

Порядок работы. 1) проведение ДТА образцов полиэтилена низкой и высокой плотности на дериватографе; 2) определение теплоты плавления полимеров и их степени кристалличности.

Методика работы. В тигли помещают навески исследуемых полимеров и эталона (по 0,1 г) и анализируют на дериватографе согласно инструкции к прибору. Экспериментальные кривые обрабатывают так же, как в работе 14.1.

По кривым ДТА определяют температуры плавления исследуемых образцов и по уравнению (14.1) определяют теплоты плавления по отношению к бензойной кислоте. Затем рассчитывают степень кристалличности полимеров по уравнению (14.2).

Задание. Объяснить различие в степени кристалличности образцов полиэтилена низкой и высокой плотности.

Работа 14.4. Идентификация полимеров методом дифференциально-термического анализа

Цель работы: определить температуры плавления компонентов полимерной смеси и идентифицировать полимеры по кривым ДТА и ТГ.

Образцы и реактивы: смеси полимеров (полиэтилен высокой и низкой плотности, полиэтилен высокой плотности и изотактический полипропилен, полиамид 6,6 и полиамид 6,10) — по заданию преподавателя, оксид алюминия (эталон), проявитель, закрепитель (для фотобумаги).

Приборы и принадлежности: дериватограф, тигли (4 шт.), фотобумага, ванночки для обработки фотобумаги.

Порядок работы. 1) проведение ДТА и ТГА исследуемой смеси полимеров; 2) определение по кривым ДТА температур плавления компонентов; 3) определение теплот плавления компонентов и термостойкости полимерной смеси.

Методика работы. Приготавливают указанные смеси тонкоизмельченных полимеров в мольном отношении 1:4, 1:1 и 4:1. Навески приготовленных смесей и эталона (по 0,1 г) помещают в тигли и анализируют на дериватографе согласно инструкции к прибору. Полученные кривые обрабатывают так же, как в работе 14.1. Затем на кривые ДТА наносят температуры плавления компонентов смеси, определяют теплоты плавления компонентов по отношению к бензойной кислоте [по уравнению (14.1)] и идентифицируют полимеры, пользуясь справочными данными. Далее по кривым ТГ определяют термостойкость исследуемой смеси, температуру начала термодеструкции T_n , а также температуры, соответствующие потере 5, 10 и 20% массы исследуемых смесей полимеров — T_5 , T_{10} и T_{20} .

Задание. Проанализировать влияние соотношения полимеров в исследуемой смеси на высоту и площадь эндотермических пиков плавления.

Работа 14.5. Оценка влияния стабилизатора на термостойкость полиэтилена

Цель работы: провести ДТА и ТГА полиэтилена и оценить влияние стабилизаторов на его термостойкость.

Образцы и реактивы: полиэтилен низкой плотности, стабилизированный и нестабилизированный, оксид алюминия (эталон), проявитель, закрепитель (для фотобумаги).

Приборы и принадлежности: дериватограф, тигли (3 шт.), ванночки для обработки фотобумаги.

Порядок работы: 1) проведение ДТА и ТГА образцов полиэтилена низкой плотности; 2) расчет энергии активации E_a процесса деструкции и порядка реакции.

Методика работы. Навески исследуемых полимеров и эталона (по 0,1 г) помещают в тигли и анализируют на дериватографе согласно инструкции к прибору. Полученные кривые обрабатывают так же, как в работе 14.1. Затем по кривым ДТА определяют температуры плавления образцов полиэтилена, начала окисления и деструкции; на кривых ТГ отмечают температуру начала термодеструкции T_n , а также температуры, соответствующие потере 10, 20 и 50% массы исследуемых полимеров — T_{10} , T_{20} и T_{50} .

Обработка результатов. Расчет энергии активации E_a термодеструкции может быть произведен двумя методами.

1. **Метод Фримена и Кэрола.** На крутом участке кривой ТГ отмечают несколько точек (рис. 14.5), определяют в каждой точке убыль массы G_i и рассчитывают температурные скорости разложения ω_{T_i} . Скорость разложения в каждой точке кривой ТГ равна тангенсу угла наклона касательной к кривой в этой точке, т. е. для точки 1 (см. рис. 14.5).

$$\omega_{T_1} = \operatorname{tg} \alpha = BC/AB = \Delta G_T / \Delta T.$$

По уравнению (14.6) рассчитывают ω_{T_1} , определяют $\lg \omega_{T_1}$ и результаты вносят в табл. 14.1. Аналогично рассчитывают $\lg \omega_{T_i}$ для других точек кривой ТГ.

По полученным данным строят логарифмическую зависимость $\lg \omega_T = f \lg G$ и полулогарифмическую $\lg \omega_T = f(1/T)$. Из полулогарифмической зависимости определяют тангенс угла наклона этой прямой $\operatorname{tg} \alpha$

$$\operatorname{tg} \alpha = \Delta \lg \omega_T / \Delta (1/T).$$

Из уравнения (14.5) следует, что

$$E_a = 2,303R \operatorname{tg} \alpha = (19,139/1000) \operatorname{tg} \alpha \text{ кДж/(моль} \cdot \text{К)} \quad [R = 8,31 \text{ кДж/(моль} \cdot \text{К)}]$$

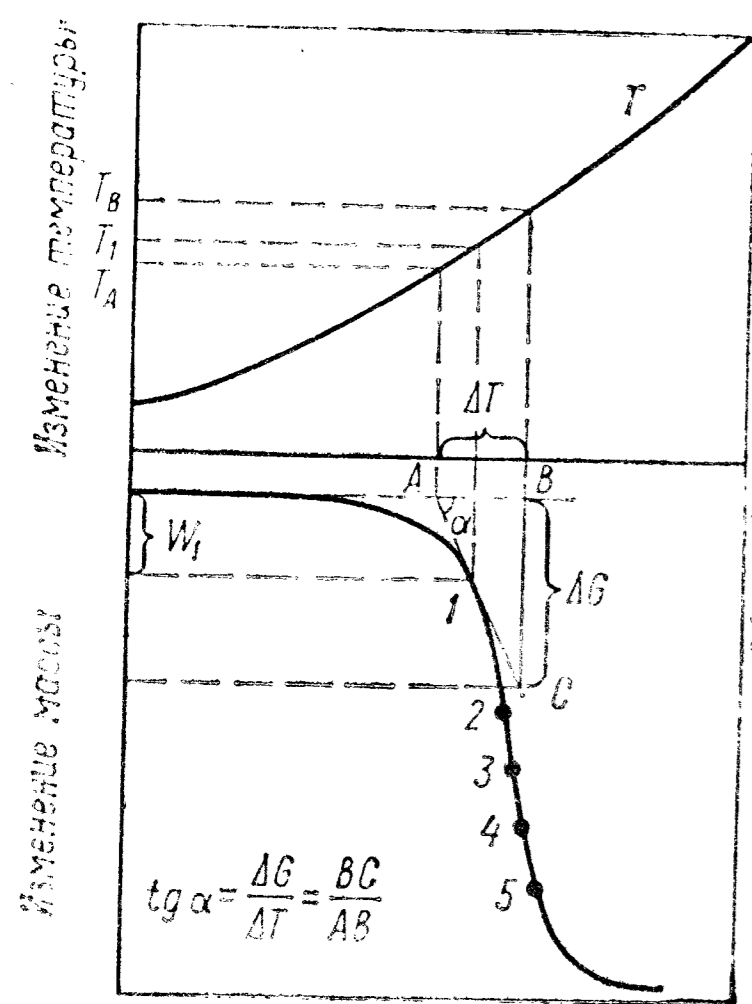


Рис. 14.5. Графическое определение скорости разложения полимера

Из логарифмической зависимости по тангенсу угла наклона прямой $\text{tg } \alpha'$ можно определить порядок реакции n :

$$n = \text{tg } \alpha' = \Delta \lg \omega_{\tau} / \Delta \lg G.$$

2. *Метод двойного логарифмирования.* Для расчета E_a на кривой ТГ отмечают температуру начала деструкции и затем через интервал 10°C убыль массы образца ΔG_i при соответствующей температуре T , находят $\Delta G_i / \Delta G_{i+1}$ и дважды логариф-

мируют. Полученные данные заносят в табл. 14.2.

По полученным данным строят прямую в координатах $\sqrt{-\ln \ln (G_i / G_{i+1})} - (1/T) \cdot 10^3$, определяют тангенс угла наклона этой прямой $\text{tg } \alpha$ и по формуле $E_a = R \text{tg } \alpha$ [$R = 8,31$ кДж/(моль · К)] рассчитывают E_a деструкции исследуемых образцов.

Задание. По значениям E_a процесса деструкции и температуре начала термодеструкции T_n оценить влияние стабилизаторов на термостойкость полиэтилена.

Работа 14.6. Исследование процесса отверждения эпоксидного олигомера

Цель работы: определить оптимальное время отверждения эпоксидной смолы и оптимальное количество отвердителя по данным ДТА и ТГА.

Образцы и реактивы: эпоксидный олигомер ЭД-20, полиэтиленполиамин, оксид алюминия (эталон), проявитель, закрепитель (для фотобумаги).

Приборы и принадлежности: дериватограф, тигли, фотобумага, ванночки для обработки фотобумаги, чашка фарфоровая, термошкаф.

Порядок работы: 1) проведение ДТА и ТГА композиций на основе эпоксидного олигомера с отвердителем; 2) определение температурного интервала отверждения эпоксидного олигомера; 3) определение термостойкости отвержденного эпоксидного олигомера.

Методика работы. Первый вариант. Приготавливают смесь эпоксидного олигомера ЭД-20 и отвердителя (полиэтиленполиамин) в соотношении 100:15 масс. ч. Полученную смесь помещают в равных количествах в 6 тиглей (по 0,1—0,2 г). Один тигель со свежеприготовленной смесью анализируют на дериватографе согласно инструкции к прибору. Остальные тигли вы-

Таблица 14.1. Форма записи результатов

№ п/п	T, K	$\Delta G_i, \%$	$(1/T) \cdot 10^3, \text{K}^{-1}$	ω_{T_i}	$\omega_{\tau_i} = \omega_{T_i} \beta$	$\lg \omega_{\tau_i}$	$\lg G_i$

держивают в термошкафу при 50°C , через каждый час вынимают по одному тиглю и подвергают анализу на дериватографе. Условия проведения анализа и навески исследуемых образцов должны быть постоянными для всех опытов, тогда тепловой эффект отверждения будет зависеть от продолжительности реакции.

Экспериментальные кривые обрабатывают так же, как в работе [14.1]. По кривым ДТА определяют температурный интервал отверждения смолы. Затем по кривым ТГ и ДТГ определяют термостойкость отвержденного эпоксидного олигомера — температуру начала термодеструкции T_n , а также температуры, соответствующие потере 10, 20 и 50% массы — T_{10} , T_{20} и T_{50} .

Задание. Сопоставить высоты и площади пиков отверждения в зависимости от продолжительности реакции и определить оптимальное время отверждения.

Второй вариант. Приготавливают смеси эпоксидного олигомера ЭД-20 и полиэтиленамина в соотношении 100:1, 100:5, 100:10, 100:15 и 100:20 масс. ч. Смеси помещают в тигли (по 0,1—0,2 г), выдерживают 5 ч в термошкафу при 50°C и анализируют согласно инструкции к дериватографу. Навески образцов и условия проведения анализа должны быть постоянными для всех опытов, и тепловой эффект отверждения будет определяться количеством отвердителя.

По кривым ДТА определяют температурный интервал отверждения смолы, по кривым ТГ — температуру начала деструкции T_n , а также температуры, соответствующие потере 10, 20 и 50% массы — T_{10} , T_{20} и T_{50} .

Задание. Сопоставить высоты и площади пиков отверждения в зависимости от количества отвердителя и определить оптимальное количество отвердителя.

Работа 14.7. Исследование процесса поликонденсации смесей фенола и формальдегида различного состава

Цель работы: провести ДТА и ТГА смесей фенола с формальдегидом и определить оптимальный состав смеси, при котором наблюдается максимальный тепловой эффект реакции.

Образцы и реактивы: фенол кристаллический, формальдегид (37%-й водный раствор); соляная кислота (конц.), оксид алюминия (эталон), проявитель, закрепитель (для фотобумаги).

Таблица 14.2. Форма записи результатов

№ п/п	T, К	G _i , %	G _i /G _{i+1}	ln ln (G _i /G _{i+1})	(1/T) · 10 ³ , К ⁻¹

Приборы и принадлежности: дериватограф, тигли, чашка фарфоровая, ванночки для обработки фотобумаги, микробюретка на 0,1 см³.

Порядок работы: 1) проведение ДТА смесей фенола и формальдегида на дериватографе; 2) определение температурного интервала реакций поликонденсации.

Методика работы. Приготавливают смеси фенола и формальдегида различного состава с содержанием фенола 10, 30, 60, 70, 80, 90% (масс.) и добавляют в качестве катализатора концентрированную HCl из расчета 0,024 см³ на 10 г смеси. Работу проводить под тягой! Смеси помещают в тигли (по 0,1—0,2 г) и подвергают анализу на дериватографе согласно инструкции к прибору. Условия проведения анализа, навеска, количество катализатора — строго постоянны для всех опытов, так что тепловой эффект реакции зависит только от содержания фенола. По кривым ДТА определяют температурный интервал реакции поликонденсации.

Задание. На основании полученных данных сделать вывод об изменении экзотермичности реакции в зависимости от состава смеси фенола с формальдегидом и определить оптимальный состав, при котором наблюдается наибольший тепловой эффект реакции.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какую группу методов объединяет термический анализ?
2. В чем сущность дифференциально-термического анализа (ДТА)?
3. Какие физические и фазовые переходы в полимерах можно исследовать методом ДТА?
4. Охарактеризуйте возможности ДТА в исследовании химических превращений полимеров.
5. Какую информацию можно получить в результате термогравиметрического анализа (ТГА) полимеров?
6. Какие разновидности термогравиметрии вы знаете?
7. Каким образом по кривым ДТА можно определить степень кристалличности полимера?
8. Какими температурными характеристиками оценивается термостабильность полимера?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Коршак В. В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М.: Наука, 1970. 419 с.
 Павлова С. А., Журавлева И. В., Толчинский Ю. И. Термический анализ органических и высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1983. 120 с.
 Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров: Пер. с англ./ Под ред. В. В. Коршака. М.: Мир, 1983. Ч. 2. С. 171—202.

ГЛАВА 15

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ЯМР

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Методы ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в настоящее время находят широкое применение для решения разнообразных задач в полимерной химии. Основных направлений применения этого метода в полимерной химии два: детальное изучение микроструктуры полимерных цепей с помощью аппаратуры высокого разрешения; исследование молекулярных движений в полимерах и различных химических процессов в полимерных системах с использованием импульсной методики ЯМР.

ЯМР высокого разрешения очень чувствителен к природе химических связей и строению отдельных групп атомов и поэтому достаточно надежен при анализе конфигурационных последовательностей звеньев в макромолекулах. Сравнение площадей сигналов отдельных групп позволяет определить относительное содержание последовательностей, например триад и тетрад в сополимерах, что особенно важно, в частности, при рассмотрении модели роста цепи.

Импульсная методика ЯМР применяется для измерения времен релаксации в исследуемых объектах, которые в значительной мере определяются интенсивностью и характером молекулярных движений. Во многих полимерных системах, содержащих кристаллические и аморфные области, пластификаторы, растворители, олигомеры, или в частично заполимеризовавшихся образцах такие различия в движениях молекул обуславливают наличие двух или трех времен релаксации. Это дает возможность разделения наблюдаемых сигналов на несколько компонент и позволяет определять степень кристалличности или набухания полимеров, глубину превращения в реакциях полимеризации и т. д.

Метод ЯМР выгодно отличается от других физических и химических методов отсутствием разрушения полимерных образцов при исследовании, не требует длительных измерений и об-

работки результатов. При исследовании процессов полимеризации в блоке метод позволяет получать информацию о кинетике реакций образования полимеров на основе самых разнообразных соединений, а также сложных композиций, содержащих наполнители, пластификаторы и т. д.

Лучшие ЯМР-спектрометры, сочетающие аппаратуру высокого разрешения и релаксометры, выпускают фирмы «Bruker» (ФРГ), «Varian» (США) и «Тесла» (Чехословакия), например VS-567.

Ядерные магнитные моменты. Ядерный магнитный резонанс наблюдают в соединениях, молекулы которых имеют ядра, обладающие спином. К таким ядрам относятся протон, ядра обычных изотопов азота и фтора (^{14}N , ^{19}F), изотопов углерода ^{13}C , кислорода ^{17}O и др. В основе метода ЯМР лежит резонансное поглощение электромагнитных волн магнитными ядрами в постоянном магнитном поле. Согласно принципам квантовой механики значение моментов количества движения ядер определяется выражением

$$P = \hbar \sqrt{I(I+1)},$$

где $\hbar = h/2\pi$ (h — постоянная Планка); I — спиновое квантовое число.

Известно, что ядро может находиться в $2I+1$ состояниях, в которых проекция момента количества движения на любое выбранное направление (например, на направление внешнего постоянного магнитного поля) равна $P_z = m\hbar$. Магнитное квантовое число m может принимать значения $I, I-1, \dots, -(I-1), -I$. Каждое ядро с отличным от нуля спином имеет также магнитный дипольный момент $\mu = \gamma P$ (γ — гиромагнитное отношение).

В соответствии с определенной ориентацией момента количества движения проекция магнитного момента μ_z на выбранное направление выражается в виде $\mu_z = \gamma m\hbar$. На рис. 15.1 показаны вероятные ориентации магнитного момента по направлению внешнего магнитного поля для случая $I=3/2$.

Уровни энергии ядра в магнитном поле. В отсутствие внешнего магнитного поля ядра ориентированы хаотично и занимают положения с разной энергией. При наложении магнитного поля ядра могут занять различные энергетические уровни в соответствии с определенными ориентациями по отношению к магнитному полю. Если ядро, обладающее магнитным моментом, помещено в однородное магнитное поле с напряженностью H_0 , направленное по оси z , то его энергия (по отношению к энергии в отсутствие поля) равна $-\mu_z H_0$. Следовательно, ядро со спином I имеет дискретные уровни энергии: $I\gamma\hbar H_0, (I-1)\gamma\hbar H_0, \dots, -(I-1)\gamma\hbar H_0, -I\gamma\hbar H_0$. У ядер водорода (протонов) $I=1/2$, поэтому они имеют только две дозволённые ориентации (рис. 15.2).

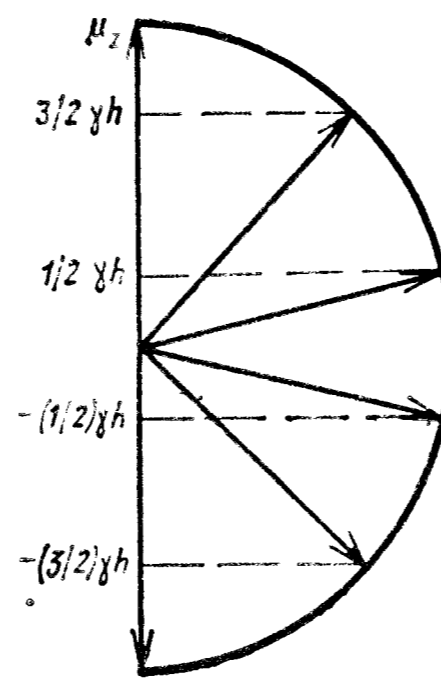


Рис. 15.1. Возможные ориентации ядерного магнитного момента в магнитном поле напряженностью H_0 ($I=3/2$)

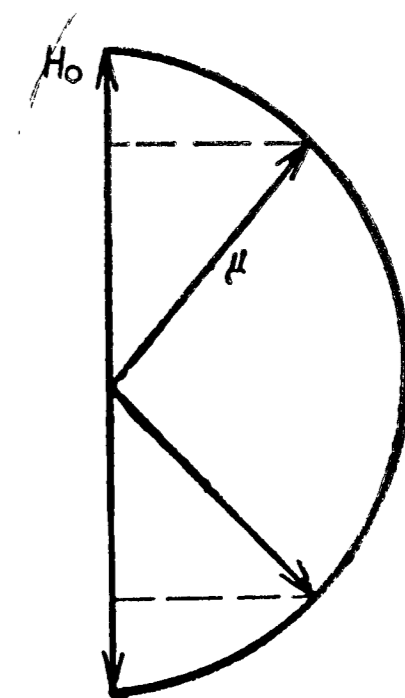


Рис. 15.2. Возможные ориентации магнитных моментов протонов в магнитном поле напряженностью H_0

Значения энергии протонов в двух ориентациях в поле с напряженностью H_0 отличаются от значения энергии в отсутствие поля на $-\mu_z H_0$ и $+\mu_z H_0$. При этом устанавливается равновесное распределение ядер между двумя уровнями. Отношение числа ядер на нижнем уровне N_1 к числу ядер на верхнем уровне N_2 определяется законом распределения Больцмана:

$$N_1/N_2 = e^{2\mu_z H_0/kT}$$

(k — постоянная Больцмана, T — температура). Это значит, что на нижнем энергетическом уровне имеется некоторый избыток ядер.

Классическое описание условий магнитного резонанса. Ядерные магнитные моменты в поле внешнего магнита (обычно $H_0 = 10^3 - 10^4$ Гс) не просто располагаются вдоль силовых линий, а прецессируют (вращаются) с угловой скоростью ω_0 относительно направления H_0 . Для создания условий резонанса на исследуемый образец воздействуют дополнительным переменным полем $H_1 \ll H_0$, вращающимся в плоскости, перпендикулярной направлению H_0 . При этом на магнитный момент действует момент силы μH_1 , стремящийся увеличить угол между μ и H_0 . Если бы поле H_1 вращалось со скоростью ω , отличной от ω_0 по значению или направлению, оно вызывало бы лишь небольшие кратковременные возмущения прецессии. Если же вращение поля H_1 синхронно с прецессией μ , то появляется постоянное возмущающее действие, отклоняющее μ в отрицательное направление оси z . Отклонение μ требует затраты некоторой энергии, которая поступает из источника поля H_1 . Эта энергия и фиксируется в виде сигнала резонансного поглощения.

Таким образом, явление ЯМР заключается в возмущении ядерных моментов, находящихся в поле напряженностью H_0 , небольшим переменным полем напряженностью H_1 , направленным перпендикулярно H_0 . Резонанс наступает при совпадении скоростей вращения поля H_1 и ω_0 ядер в поле H_0 .

Квантовомеханическое рассмотрение условий магнитного резонанса. Как уже указывалось, протоны во внешнем магнитном поле распределяются между двумя энергетическими уровнями. При воздействии дополнительного переменного магнитного поля, имеющего такую частоту ν_0 , что энергия $h\nu_0$ кванта равна разности энергий этих двух состояний, происходят переходы ядер с одного уровня на другой. Переход ядер в верхнее состояние сопровождается поглощением энергии, из верхнего состояния в нижнее — потерей некоторого количества энергии. Поскольку число ядер на верхнем уровне меньше, то происходит поглощение энергии. Оно наблюдается только при частоте ν_0 переменного поля, удовлетворяющей условию

$$h\nu_0 = 2\mu_z H_0.$$

Для ядер водорода $H_0 = 10^4$ Гс, частота кванта $\nu_0 = 42,6$ МГц, т. е. соответствующая длина волны находится в метровом диапазоне радиоволн.

Релаксация ядерных спинов. На поведение ядер существенно влияет процесс установления равновесного распределения ядерных моментов образца (спин-системы) в поле напряженностью H_0 . Пока образец находится вне магнитного поля, направления векторов магнитных моментов отдельных ядер хаотично распределены вследствие теплового движения атомов и молекул. При внесении образца в магнитное поле напряженностью H_0 часть векторов ориентируется в направлении поля, а часть (меньшая) — в противоположном направлении за счет избыточной тепловой энергии. Такой переход требует некоторого времени. Процессы, в которых установление равновесного распределения происходит во времени, называются *релаксационными* и включают взаимодействия релаксирующих ядер между собой, с окружающей средой и решеткой. В теории ЯМР рассматривают два механизма релаксации: спин-спиновый и спин-решеточный.

Наблюдение ЯМР было бы невозможным, если бы ядра не могли отдавать часть энергии своему окружению путем безызлучательного перехода, поскольку в таком случае поглощение энергии прекратилось бы вследствие выравнивания числа ядер на верхнем и нижнем энергетическом уровнях. Механизм, по которому происходит обмен энергией между спин-системой и окружением, называется *спин-решеточной релаксацией*. Его можно понять, рассматривая прецессию ядер. В реальном веществе прецессирующее ядро всегда находится под влиянием флуктуирующих (переменных) магнитных полей, связанных с тепловым движением соседних магнитных диполей. Время от времени результирующее поле у ядра может иметь такие частоту и направление, что оно способно индуцировать переход ядра на верхнем энергетическом уровне может релаксировать

на нижний энергетический уровень или наоборот. Теряемая или приобретаемая энергия при этом обуславливает изменение энергии теплового движения окружающих молекул.

Таким образом, ЯМР радиочастотного поля передается спин-системе, а затем от системы спинов решетке. Скорость передачи энергии окружению характеризуется временем спин-решеточной релаксации T_1 — временем, в течение которого избыток разности между действительной заселенностью какого-либо уровня и его равновесным значением уменьшается в e раз.

Ядро может передавать энергию соседним ядром того же рода в результате обмена спином. Этот процесс называется *спин-спиновой релаксацией*. Она не изменяет населенности спиновых состояний. Время спин-спиновой релаксации обычно обозначают через T_2 .

Измерение времен релаксации. До сих пор рассматривался случай, когда радиочастотное поле напряженностью H_1 действует на образец непрерывно. При этом достигается стационарное состояние, когда взаимно скомпенсированы два процесса. С одной стороны, под действием поля H_1 происходит выравнивание числа ядер на разных уровнях, с другой — в процессе спин-решеточной релаксации вследствие теплового движения восстанавливается бальмановское распределение. Совершенно иные процессы наблюдаются в том случае, когда радиочастотное поле действует в течение небольшого промежутка времени.

Рассмотрим не отдельный магнитный момент ядра, а вектор намагниченности \vec{M} образца, являющийся геометрической суммой всех магнитных моментов ядер образца. Под действием поля H_1 вектор \vec{M} , как и магнитный момент отдельного ядра, отклоняется от первоначального равновесного направления, параллельного постоянному полю H_0 . При этом вектор намагниченности отклоняется от оси z с угловой скоростью $\omega = \gamma H_1$. Если напряженность поля H_1 велика, а продолжительность импульса так мала, что в течение импульса релаксационными процессами можно пренебречь, то действие поля сводится к повороту вектора на угол $\varphi = \omega t$. При $\omega t = 90^\circ$ импульс радиочастотного поля называется *90-градусным*; те импульсы, для которых $\omega t = 180^\circ$, называются *180-градусными*.

Первоначально система спинов находится в равновесии, и вектор намагниченности параллелен направлению поля с напряженностью H_0 (рис. 15.3). Затем под воздействием 90-градусного импульса вектор \vec{M} поворачивается к плоскости xy . После окончания импульса вектор намагниченности начинает прецессировать в этой плоскости, рассыпаясь при этом в веер. Такое рассыпание происходит потому, что скорость прецессии ω_0 для различных ядер различна вследствие наличия локальных полей и неоднородности внешнего магнитного поля.

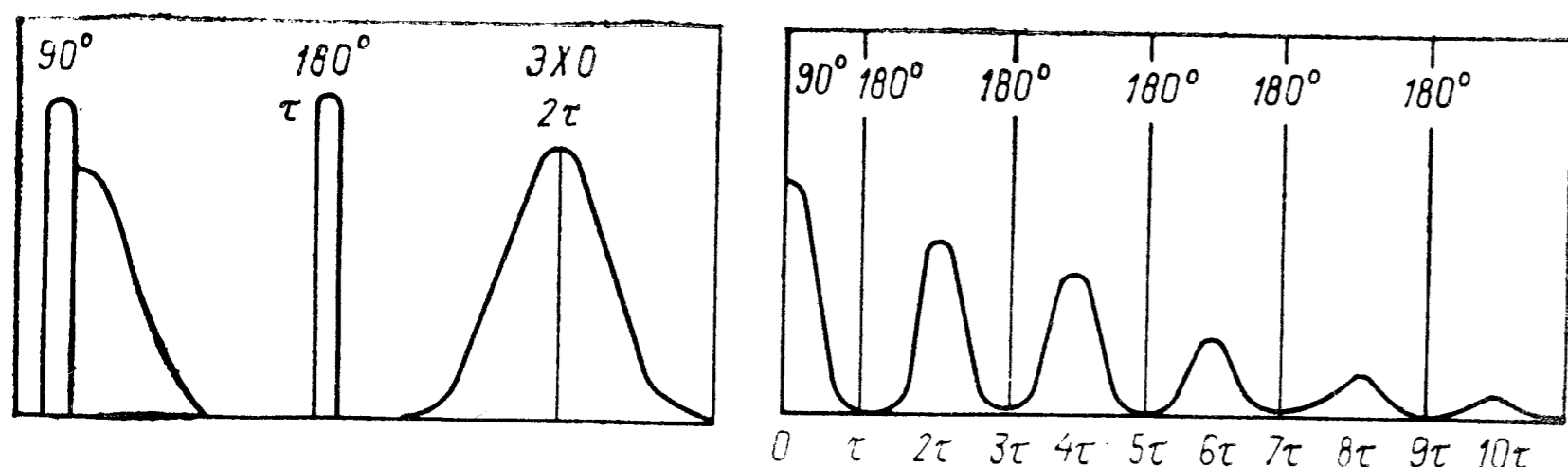


Рис. 15.3. Образование сигналов ССИ и спинового эхо при воздействии 90- и 180-градусных импульсов

Рис. 15.4. Последовательность импульсов и сигналов эхо в методе Карра — Парселла

Поскольку прецессия происходит в приемной катушке радиоприемного устройства, то на концах катушки возникает сигнал свободной индукции (ССИ), который со временем достаточно быстро затухает. После воздействия 180-градусного импульса через промежуток времени τ веер начинает складываться обратно, и через 2τ возникает сигнал эхо.

Зависимость амплитуды эхо A от τ имеет вид:

$$A = A_0 e^{-2\tau/T_2},$$

где A_0 — амплитуда эхо при $\tau=0$, равная амплитуде ССИ; T_2 определяют по углу наклона зависимости $\ln A$ от τ .

При исследовании маловязких жидкостей использование этой методики для определения T_2 исключается, так как самодиффузия приводит к дополнительной потере фазовой памяти. Спад сигнала эхо от τ в этом случае определяется выражением

$$A = A_0 \exp \left[-\frac{2\tau}{T_2} - \frac{1}{3} k(2\tau)^3 \right],$$

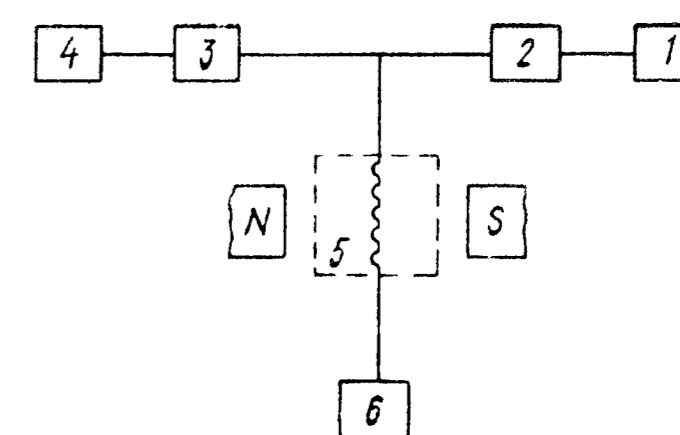
где $k = \frac{1}{4} \gamma^2 G^2 D$ (D — коэффициент диффузии, G — среднее значение градиента магнитного поля).

Для исключения влияния самодиффузии применяют метод, предложенный Карром и Парселлом. Сущность этого метода легко понять из рис. 15.4. Зависимость A от τ при этом определяется приведенным выше уравнением. Для измерения T_1 существуют различные методы, простейшим из которых является использование последовательности 90—90-градусных импульсов. Зависимость амплитуды ССИ после второго импульса от времени между импульсами определяется выражением

$$A = A_0 (1 - e^{-\tau/T_1}).$$

По наклону кривой зависимости $\ln(A_0 - A)$ от τ определяют T_1 .

Рис. 15.5. Блок-схема импульсной аппаратуры ЯМР (пояснение в тексте)



Блок-схема импульсной аппаратуры ЯМР показана на рис. 15.5. Программирующее устройство 1 вырабатывает прямоугольные импульсы электрического напряжения в определенной последовательности. В частности, при изменениях T_2 с помощью пары 90—180-градусных импульсов на генератор 2 поступает сначала 90-градусный импульс, а затем через промежуток времени τ второй — 180-градусный. Регулирование длительности импульсов и интервала между ними осуществляется непосредственно в программном блоке. В современных ЯМР-релаксометрах длительность 90-градусного импульса обычно составляет несколько мкс и подбирается так, чтобы амплитуда ССИ была максимальной. Ширина 180-градусного импульса устанавливается по максимальному значению амплитуды эхо. Генератор является источником электромагнитных колебаний, однако на катушку измерительной ячейки 5 эти колебания подаются только во время действия импульсов. Соответствующая длина волны электромагнитных колебаний всегда находится в диапазоне радиоволн, и поэтому эти импульсы называются радиочастотными.

Внутри катушки в стеклянной ампуле находится исследуемый образец. Сигналы, поступающие от образца, усиливаются, детектируются приемником 3 и наблюдаются с помощью осциллографа 4. Измерение сигналов производится или непосредственно с экрана осциллографа, или путем фотографирования. Термостатирование измерительной ячейки осуществляется с помощью подогретого воздуха и специального электронного устройства 6. Включение установки, ее настройку и эксплуатацию проводят согласно инструкции к измерительной установке.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа 15.1. Изучение кинетики радикальной полимеризации метилметакрилата в блоке

Цель работы: построить кинетическую кривую изменения степени конверсии при полимеризации метилметакрилата в блоке в присутствии динитрила азобисизомасляной кислоты.

Реактивы: метилметакрилат (ММА), динитрил азобисизомасляной кислоты (ДАК).

Приборы и принадлежности: импульсный ЯМР-релаксометр, стеклянные пробирки диаметром 9—10 мм с капиллярной трубкой (2 шт.), часовое стекло, шпатель.

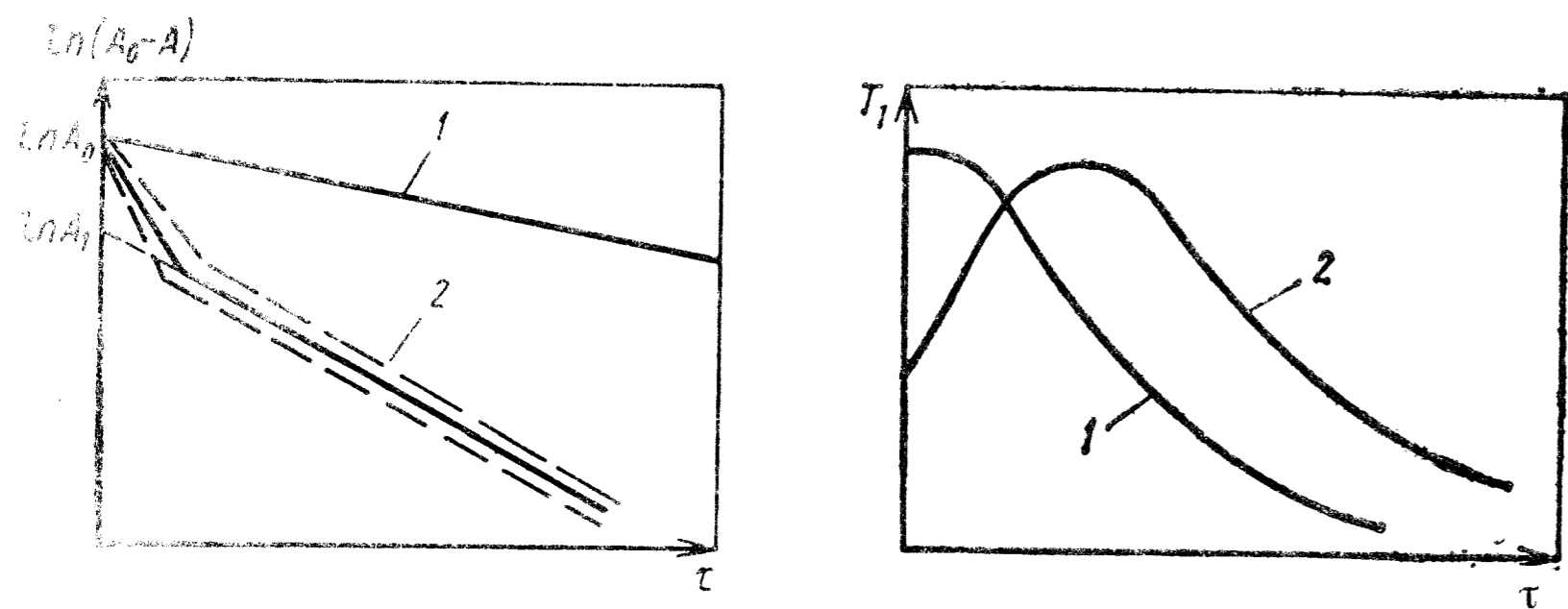


Рис. 15.6. Зависимость $\ln(A_0 - A)$ от τ для мономера (1) и системы полимер — мономер (2)

Рис. 15.7. Изменение T_1 (1) и глубины превращения (2) в процессе полимеризации MMA в присутствии кислорода

Порядок работы: 1) установление длительности 90-градусного импульса; 2) проведение радикальной полимеризации MMA в блоке при 60°C и построение зависимости степени конверсии от времени.

Возможность применения метода ЯМР для измерения степени конверсии при полимеризации обусловлена высокой чувствительностью метода к изменению характера молекулярных движений в реакционной системе. В случае радикальной полимеризации MMA молекулы мономера теряют подвижность после присоединения к растущей полимерной цепи. В то же время интенсивность теплового движения свободных молекул мономера ограничивается гораздо в меньшей степени. Поэтому в случае блочной полимеризации MMA исследуемую систему можно рассматривать как бы состоящей из двух фаз, заметно различающихся молекулярной подвижностью. Последнее обстоятельство приводит к тому, что в частично запolyмеризованных образцах имеются два времени T_1 : «короткое» T_1 , относящееся к полимеру, и «длинное» $(T_1)_a$, которое относится к мономеру. Вследствие этого при измерениях τ_1 с помощью 90-градусной последовательности импульсов график зависимости $\ln(A_0 - A)$ от τ имеет сложный характер (рис. 15.6). Экстраполяция прямолинейного участка к моменту времени $\tau = 0$ позволяет определить сигнал A_1 , относящийся к мономеру. Поскольку амплитуда ССИ пропорциональна числу протонов, то относительное содержание мономера равно A_1/A_0 , а полимера — $(A_0 - A_1)/A_0$. При таком определении содержания полимера следует тщательно устанавливать длительность первого 90-градусного импульса. В противном случае графики зависимости $\ln(A_0 - A)$ от τ смещаются вверх или вниз (пунктирные линии на рис. 15.6, кривая 2), и это обстоятельство приводит к ошибкам в определении степени конверсии.

При измерениях A_0 необходимо учесть и то, что эта величина соответствует равновесному значению вектора намагниченности в магнитном поле. Поэтому до измерений A_0 необходимо, чтобы образец в течение времени порядка $10\tau_1$ подвергался воздействию радиочастотных импульсов. По этой же причине временной интервал между парами 90-градусных импульсов должен быть не менее $(7 \div 10)\tau_1$. На начальных стадиях полимеризации время спин-решеточной релаксации составляет несколько секунд, и для измерения τ целесообразнее использовать последовательность импульсов $90^\circ - \tau - 90^\circ - \tau - 90^\circ \dots$. Для получения экспериментальной зависимости $\ln(A_0 - A)$ от τ достаточно изменять τ и измерять амплитуду сигнала свободной прецессии после 90-градусных импульсов. Причем зависимость A от τ определяется так же, как и в случае пары 90-градусных импульсов.

При проведении полимеризации в присутствии кислорода, растворенного в мономере, характер изменения τ_1 от продолжительности реакции имеет некоторые особенности. Известно, что кислород в некоторых случаях является ингибитором роста цепи полимера. В то же время свободный молекулярный кислород парамагнитен и способствует уменьшению T_1 , причем

$$1/T_1 = 1/(T_1)_0 + 1/(T_1)_{\text{ион}},$$

где $(T_1)_0$ — время спин-решеточной релаксации в отсутствие парамагнитных центров; $1/(T_1)_{\text{ион}}$ — вклад растворенного кислорода в T_1 .

Так, значение T_1 для MMA в присутствии растворенного атмосферного кислорода при комнатной температуре равно 2,1 с, а после вакуумирования T_1 составляет 7,2 с.

В процессе ингибирования концентрация несвязанного кислорода уменьшается и T_1 приближается к максимальному значению (рис. 15.7), соответствующему времени релаксации обезгаженного мономера. В этот промежуток времени прекращается ингибирование реакции. Затем начинается образование полимерных цепей, вязкость среды увеличивается, и значение T_1 соответственно снижается.

Методика работы. Измерения проводят согласно инструкции к ЯМР-релаксометру. С целью точного установления длительности 90-градусного импульса помещают в ячейку ампулу с MMA или дистиллированной водой, подают импульсы в последовательности $90^\circ - \tau - 90^\circ$ и измеряют A_0 . Затем, изменяя τ , записывают значения амплитуды ССИ после второго импульса и строят график зависимости $\ln(A_0 - A)$ от τ . Если полученная прямая пересекает ось ординат выше точки $\ln A_0$, то уменьшают длительность первого импульса и, наоборот, увеличивают в случае прохождения прямой ниже указанной точки. Далее включают термостатирующий блок и устанавливают температуру 60°C ; пробирку с капиллярной трубкой заполняют смесью

10 г ММА с 0,1 г ДАК, оставляя по возможности меньше воздуха над образцом, и запаивают, соблюдая при этом необходимые меры предосторожности. Пробирку с реакционной смесью помещают в измерительную ячейку и этот момент принимают за начало полимеризации. Подбирают значение $\tau \approx 0,2 T_1$ и определяют A_0 . Увеличивая τ , записывают значения A после второго импульса. Строят график зависимости $\ln(A_0 - A)$ от τ и определяют значение времени спин-решеточной релаксации непрореагировавшего мономера $(T_1)_a$ и степени конверсии. Значение τ следует подбирать с изменением T_1 так, чтобы в интервале от 0 до $(2-3) T_1$ зафиксировать десять экспериментальных точек.

Задание. Написать уравнение реакции всех стадий полимеризации метилметакрилата в присутствии динитрила азобисизомасляной кислоты; построить график зависимости $(T_1)_a$ и глубины превращения (в %) от времени; объяснить характер кривых, полученных в результате эксперимента.

Работа 15.2. Исследование процесса отверждения эпоксидного олигомера

Цель работы: определить степень отверждения эпоксидного олигомера ЭД-20 в смеси с отвердителем при 110°C путем измерения времени спин-спиновой релаксации.

Реактивы: эпоксидный олигомер ЭД-20, отвердитель диаминодифенилметан (ДДФМ).

Приборы и принадлежности: импульсный ЯМР-релаксометр, стеклянная пробирка с внутренним диаметром 10 мм.

Порядок работы: 1) приготовление смеси олигомера с отвердителем и предварительный подогрев смеси; 2) измерение времени спин-спиновой релаксации T_2 в процессе отверждения эпоксидного олигомера и оценка степени отверждения олигомера.

Процесс отверждения эпоксидного олигомера ЭД-20 изучают путем измерения времени спин-спиновой релаксации на ЯМР-релаксометре. Поскольку эпоксидные олигомеры различаются по структуре, молекулярной массе, внутри- и межмолекулярному взаимодействию, характер молекулярных движений в них определяется самыми разными факторами. В частности, температурная зависимость T_2 имеет весьма своеобразный вид: ниже температуры стеклования T_c олигомеров, как правило, наблюдается одно время релаксации — около 10 мкс, выше T_c в некотором интервале температур имеются два времени релаксации T_2 , различающиеся в 4—5 раз. При дальнейшем повышении температуры в исследуемых образцах вновь обнаруживается одно T_2 , достигающее десятых долей секунды. Такая сильная зависимость T_2 от температуры приводит к тому, что

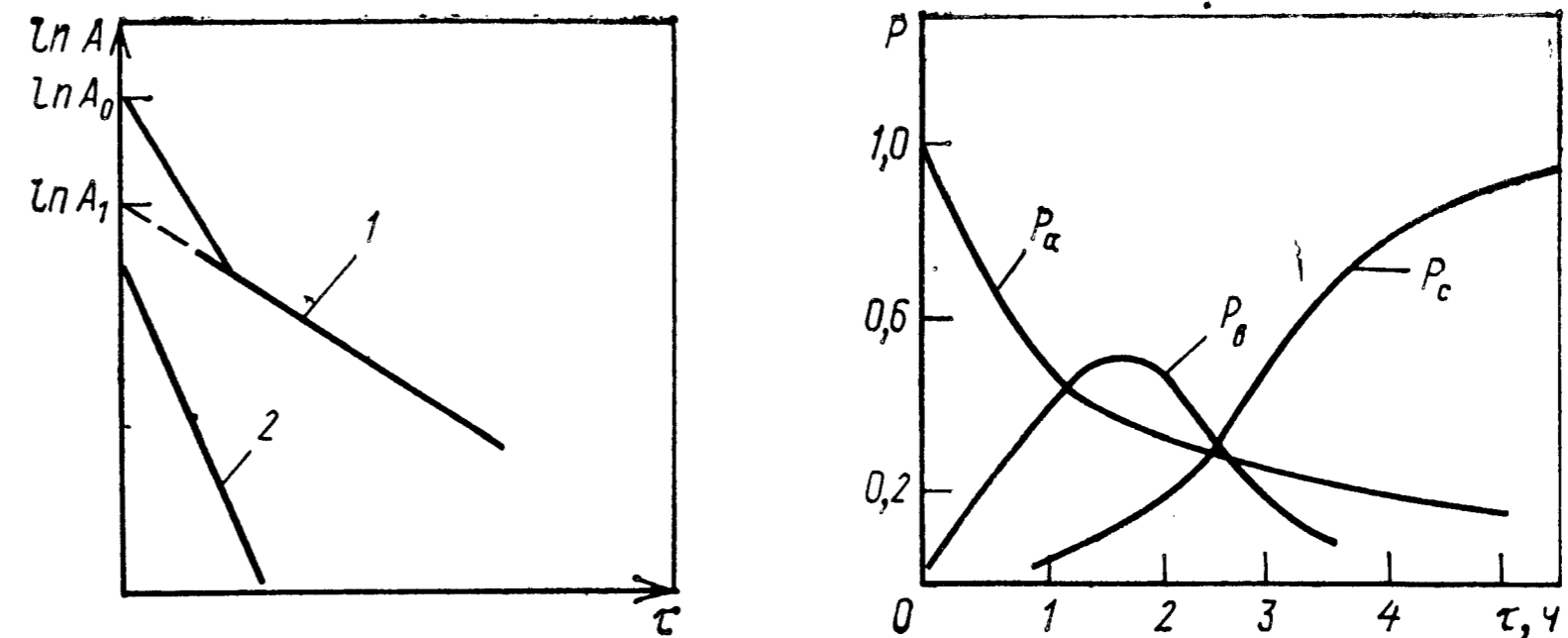


Рис. 15.8. Зависимость $\ln A$ от τ для частично отвержденного эпоксидного олигомера (пояснение в тексте)

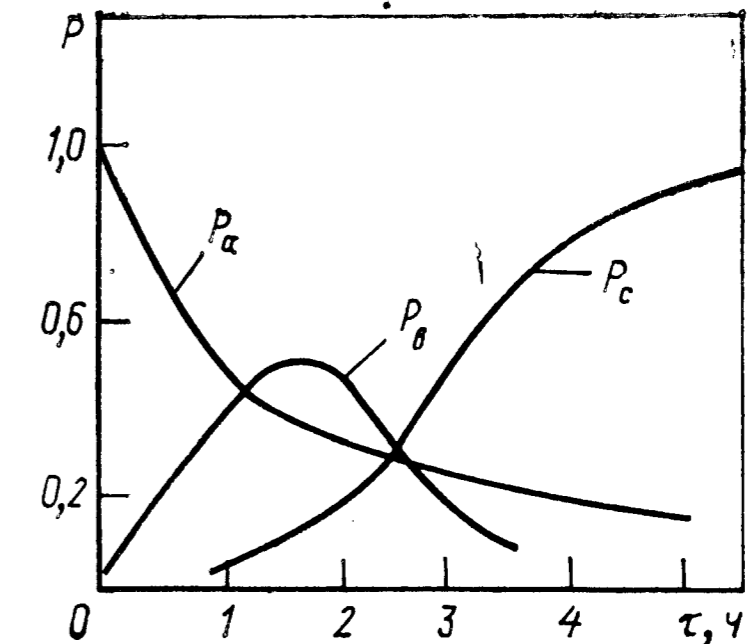


Рис. 15.9. Зависимость населенности в фазах от продолжительности реакции отверждения (пояснения в тексте)

изменение T_2 в процессе отверждения ЭД-20 во многом определяется температурой реакции. Образование сшитой полимерной структуры при отверждении эпоксидных олигомеров резко ограничивает молекулярные движения. Поэтому T_2 в отвержденных продуктах при обычных температурах составляет всего около 10 мкс. Следует отметить, что характер изменения спин-спиновой релаксации в процессах отверждения в зависимости от конкретных условий и природы олигомера может быть совершенно различным. Поэтому ниже рассматривается только олигомер ЭД-20 при температуре отверждения 110°C . При этой температуре в чистом исходном олигомере, а также в смеси его с отвердителем непосредственно после введения наблюдается одно T_2 . В дальнейшем на начальной стадии отверждения наблюдаются два T_2 . При этом зависимость $\ln A$ от τ может быть представлена в виде кривой 1 (рис. 15.8).

Величина T_2 определяется по наклону прямолинейного участка этой кривой. Для определения времени спин-спиновой релаксации разветвленного полимера $(T_2)_b$ необходимо построить дополнительный график зависимости логарифма разности значений A между криволинейным и прямолинейным участками. По наклону получаемой прямой 2 вычисляют $(T_2)_b$. Относительные содержания протонов в фазах (населенности P_a и P_b) соответственно равны A_1/A_0 и $(A_0 - A_1)/A_0$. По мере дальнейшего прохождения реакции в отверждаемой композиции возникают три фазы с различной молекулярной подвижностью. Наличие третьей фазы проявляется в том, что вместо прямой 2 на рис. 15.8 получается график, аналогичный кривой 1. Обработка этого графика, как и в случае двухфазной системы, позволяет определить населенность третьей фазы P_c и времена релаксации $(T_2)_b$ и $(T_2)_c$. Время спин-спиновой релаксации третьей фазы $(T_2)_c$ наиболее короткое и близко к T_2 отвержденного

олигомера. Населенность этой фазы P_c соответствует относительному содержанию сшитого олигомера.

На конечных стадиях при больших значениях P_c экспериментальное разделение остальных двух фаз становится невозможным. Однако P_c можно определить достаточно точно. Для оценки изменения молекулярной подвижности в процессе отверждения можно использовать время релаксации наиболее подвижной фазы: так, $(T_2)_a$ всегда больше $(T_2)_b$ в 4—5 раз и более точно измеряется экспериментально. В процессе отверждения $(T_2)_a$ уменьшается на 4 порядка, в то время как $(T_2)_c$ изменяется значительно меньше. Характер изменения населенности в фазах (рис. 15.9) указывает на то, что на начальной стадии преимущественно образуется линейный полимер. По мере увеличения содержания сшитого полимера скорость реакции несколько замедляется.

Методика работы. Измерения проводят в соответствии с инструкцией к ЯМР-релаксометру. Включают термостатирующий блок и устанавливают в ячейке температуру 110 °С. Пробирку с олигомером (10 г) помещают в измерительную ячейку и выдерживают в течение 5—7 мин. Затем к олигомеру добавляют 1 г диаминодифенилметана. Измеряют T_2 методом Карра — Парселла. Длительность серии импульсов следует подбирать так, чтобы минимальное значение амплитуды эхо не превышало 0,1 A_0 . По полученным данным определяют значения времен релаксации и населенности в фазах и строят графики зависимости P_a , P_b , P_c и $\lg(T_2)_a$ от продолжительности реакции.

Задание. Написать схему реакции отверждения эпоксидного олигомера; объяснить характер полученных кривых зависимости населенности P_a , P_b , P_c и времени спин-спиновой релаксации $\lg(T_2)_a$ от продолжительности отверждения. Оценить степень отверждения исследуемого олигомера.

Работа 15.3. Изучение кинетики радикальной полимеризации олигоэфиракрилата

Цель работы: построить кривую зависимости степени конверсии олигоэфиракрилатов от продолжительности полимеризации в присутствии динитрила азобисизомасляной кислоты при 60 °С.

Реактивы: олигоэфиракрилат МДФ-1, МГФ-9 или ТГМ-3, динитрил азобисизомасляной кислоты (ДАК).

Приборы и принадлежности: импульсный ЯМР-релаксометр, стеклянная пробирка внутренним диаметром 9—10 мм с капиллярной трубкой, часовое стекло, шпатель.

Порядок работы: 1) приготовление смеси олигоэфиракрилата с ДАК; 2) измерение времени спин-спиновой релаксации

T_2 в процессе полимеризации олигоэфиракрилата; 3) построение кинетической кривой процесса полимеризации.

Методика работы. Олигоэфиракрилаты, содержащие две ненасыщенные связи на концах молекул, в присутствии радикальных инициаторов достаточно легко полимеризуются с образованием сетчатого полимера. В образующихся продуктах концентрация узлов трехмерной сетки сравнительно высока, следовательно молекулярная подвижность в полимере сильно заторможена. В то же время непрореагировавшие олигомерные блоки сохраняют достаточно высокую подвижность. Этим и объясняется то обстоятельство, что в таких полимер-олигомерных системах имеются два времени T_2 , различающиеся на несколько порядков. Населенность в фазах, как и в случае эпоксидных олигомеров, определяется из графика зависимости $\ln A$ от t .

Измерения на ЯМР-релаксометре проводят согласно инструкции к прибору. Включают термостатирующий блок и устанавливают в ячейке температуру 60 °С. Затем приготавливают смесь 10 г олигоэфиракрилата и 0,1 г ДАК, заливают ее в ампулу (пробирку с капиллярной трубкой). Ампулу запаивают, соблюдая при этом необходимые меры предосторожности, и помещают в измерительную ячейку прибора (этот момент принимают за начало полимеризации). Время спин-спиновой релаксации измеряют методом Карра — Парселла. По полученным экспериментальным данным определяют $(T_2)_a$ и P_b . Затем строят графики зависимости $(T_2)_a$ и P_b от продолжительности реакции.

Задание. Написать схему реакции полимеризации олигоэфиракрилата в присутствии динитрила азобисизомасляной кислоты; объяснить характер полученных кривых зависимости времени спин-спиновой релаксации $(T_2)_a$ и населенности P_b от продолжительности реакции.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Назовите основные направления в исследовании полимеров методом ЯМР.
2. Какие процессы в полимерах можно исследовать с помощью импульсной аппаратуры ЯМР?
3. Что такое спин-решеточная релаксация?
4. Почему в процессе полимеризации виниловых мономеров время спин-решеточной релаксации T_1 снижается?
5. Чем объяснить наличие в отверждающихся олигомер-олигомерных системах двух времен релаксации T_2 ?
6. Какова сущность исследования микроструктуры полимера с помощью метода ЯМР?
7. Каков принцип исследования молекулярной подвижности в полимерах по данным метода ЯМР?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Вашман А. А., Пронин И. С. Ядерная магнитная релаксационная спектроскопия. М.: Энергоатомиздат, 1986. 231 с.
- Лукин А. Г., Федин Э. И. ЯМР-спектроскопия. М.: Наука, 1986. 223 с.
- Рот Г. К., Келлер Ф., Шнайдер Х. Радиоскопия полимеров: Пер. с нем. М.: Мир, 1987. 380 с.
- Попл Дж., Шнайдр В., Бернштейн Г. Спектры ЯМР высокого разрешения: Пер. с англ./Под ред. Н. Д. Соколова. М.: Издательский центр «Химия», 1962. 592 с.
- Слоним И. Я., Любимов А. Н. ЯМР в полимерах. М.: Химия, 1965. 337 с.

ГЛАВА 16

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Полярография — электрохимический метод, основанный на измерении токов, протекающих при известной разности потенциалов через ячейку, содержащую раствор электроактивных веществ. Поляризуемым микроэлектродом ячейки обычно служит ртутный капельный электрод, а неполяризуемым макроэлектродом — слой донной ртути ячейки или внешний вспомогательный электрод.

Для полярографических исследований применяют различные полярографы, наиболее распространенными из которых являются LP-60, LP-7 (ЧССР), ОН-102 (ВНР). Принципиальная схема простейшей полярографической установки приведена на рис. 16.1. Ток от аккумулятора 1 поступает на реостат 2; с помощью реостата через гальванометр 3 на ячейку 4, содержащую ртутный капельный катод и ртутный анод с большой поверхностью, подается постепенно возрастающее напряжение и регистрируется сила тока, проходящего через ячейку. Зависимость силы тока I от приложенного напряжения E выражается полярографической волной (*полярограммой*) (рис. 16.2). Начальный участок полярограммы соответствует протеканию небольшого остаточного тока. По достижении потенциала восстановления, характерного для анализируемого вещества (*деполяризатора*), начинается электролиз и сила тока резко возрастает. В результате концентрация деполяризатора вблизи поверхности катода снижается и в ячейке устанавливается градиент концентрации, который вызывает диффузию деполяризатора из глубины раствора к поверхности катода. При дальнейшем увеличении напряжения деполяризатор восстанавливается сразу по достижении катода и ток достигает предельного значения.

Молекулы деполяризатора могут двигаться к поверхности электрода не только в результате диффузии, но и под влиянием электрического поля (*миграционный ток*) и конвекции. Для подавления миграционного тока к исследуемому раствору прибавляют индифферентный электролит — *фон*, концентрация которого в сотни раз превышает концентрацию деполяризатора. Фон подбирают таким образом, чтобы потенциал его восстано-

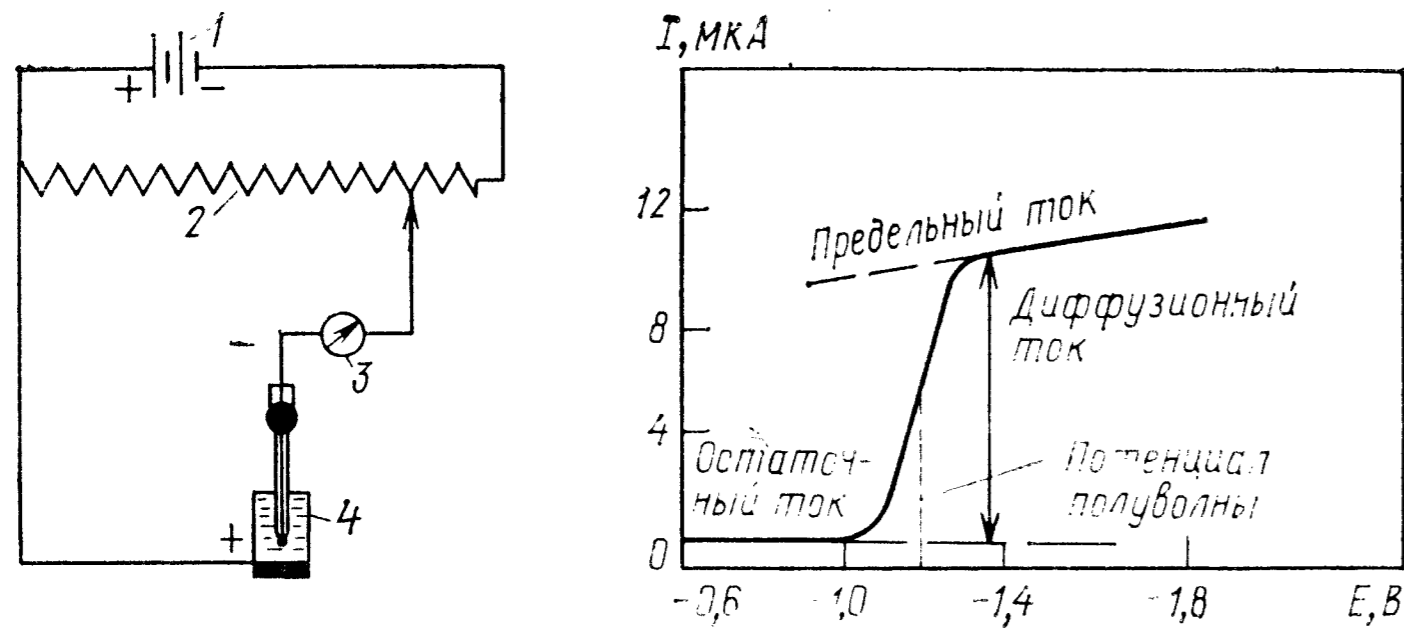


Рис. 16.1. Принципиальная схема полярографической установки:

1 — аккумулятор; 2 — реостат; 3 — гальванометр; 4 — ячейка

Рис. 16.2. Полярографическая волна

ления был более отрицательным, чем для деполаризатора. В растворах органических соединений миграционный ток не возникает, а индифферентный электролит при этом добавляют для уменьшения электрического сопротивления раствора и повышения его электропроводности. Для подавления конвекции измерения проводят в отсутствие перемешивания раствора.

Существенными помехами при полярографических измерениях с ртутным капельным электродом могут быть неравномерная поляризация ртутной капли и движение внутри самой ртутной капли. В результате этого на полярограммах возникают максимумы. Их можно подавить добавкой поверхностно-активных веществ (желатина, агар-агара, поливинилового спирта и др.).

При полярографических измерениях помехой может быть и наличие в исследуемых растворах растворенного кислорода (потенциал полуволны кислорода $E_{1/2} = -0,2$ В). Для удаления кислорода исследуемый раствор перед полярографированием продувают азотом, водородом или другим инертным газом в течение 10—30 мин.

По полярографическим кривым проводят качественный и количественный анализы веществ. Качественный анализ вещества основан на определении его потенциала полуволны — середины полярографической волны, который зависит от природы вещества и не зависит от его концентрации. Потенциал полуволны измеряют по отношению к какому-либо стандартному электроду, чаще всего к насыщенному каломельному электроду.

Количественный анализ основан на прямой пропорциональной зависимости между предельным диффузионным током и концентрацией вещества. Эта зависимость выражается уравне-

нием Ильковича:

$$I = 607ncD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6},$$

где I — сила диффузионного тока, мкА; n — число электронов, участвующих в реакции восстановления или окисления; c — концентрация определяемого вещества, ммоль/л; D — коэффициент диффузии, см²/с; m — масса ртути, вытекающей из капилляра за 1 с, мг; t — период капания ртути, с.

При измерениях для данного ртутного капельного электрода все коэффициенты в уравнении Ильковича будут постоянны, тогда $I = kc$. Таким образом, диффузионный ток прямо пропорционален концентрации вещества. Для проведения количественного анализа используют методы калибровочного графика и стандартных добавок. Для построения калибровочного графика готовят серию растворов анализируемого вещества различной концентрации и снимают полярограммы этих растворов. Калибровочный график строят в координатах диффузионный ток (высота полярографической волны) — концентрация. Пользуясь этим графиком, определяют неизвестную концентрацию вещества по значению диффузионного тока.

Зависимость I от c должна выражаться прямой линией, проходящей через начало координат (рис. 16.3, кривая 1). Однако в некоторых случаях наблюдаются отклонения от линейной зависимости и калибровочный график не проходит через начало координат. При наложении на волну определенного вещества волны вещества, восстанавливающегося при более положительных значениях потенциалов (например, растворенный кислород), калибровочный график проходит выше начала координат (кривая 2). После удаления мешающего вещества можно получить прямую, проходящую через начало координат. Очень малые концентрации определяемого вещества могут быть причиной прохождения калибровочного графика ниже начала координат (кривая 3), а очень большие — причиной отклонения от прямой пропорциональности (кривая 4). Метод калибровочного графика является простым и быстрым методом полярографического анализа, но требует стандартизации работы электрода (постоянство величин m и t) и использования одной и той же среды (постоянство величины D).

Полярографический метод обладает следующими достоинствами, выгодно отличающими его от других физико-химических методов:

- 1) универсальность метода, возможность одновременного качественного и количественного анализа смеси нескольких веществ в одной пробе без их разделения;
- 2) высокая чувствительность метода (10^{-5} — 10^{-6} моль/л), позволяющая проводить микроанализ и сочетающаяся с достаточной точностью — до $\pm 3\%$ (отн.);
- 3) быстрота проведения анализа;

- 4) возможность автоматической регистрации измерений;
- 5) хорошая воспроизводимость результатов анализа, обусловленная особенностями электролиза на ртутном капельном электроде.

Полярография широко применяется для анализа основных исходных веществ для синтеза полимеров, для контроля и изучения процессов получения (работы 1.3, 3.3, 3.5), деструкции и идентификации полимеров (работа 16.1), для определения в полимерах остатков непрореагировавших мономеров, добавок и примесей катализаторов, стабилизаторов, ингибиторов, пластификаторов и др.

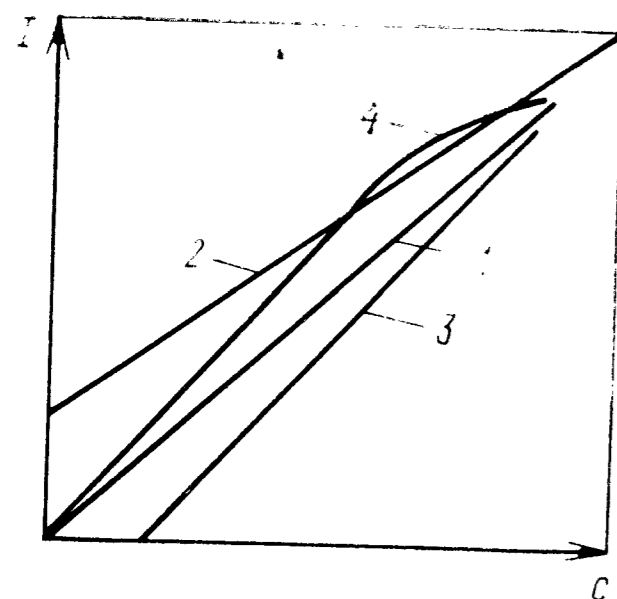


Рис. 16.3. Калибровочные графики (пояснение в тексте)

Важным применением полярографии в полимерной химии является определение физических характеристик полимеров, которое проводят двумя методами: подавления полярографических максимумов и связывания ионов металлов полиионом. Аналитические возможности первого метода определяются свойством поверхностно-активных макромолекул адсорбироваться на поверхности ртутной капли и уменьшать величину полярографических максимумов в зависимости от молекулярной массы и концентрации полимера в растворе. На этом принципе основано полярографическое определение растворимости полимера (работа 16.2). Второй метод основан на зависимости степени связывания полярографически активных ионов металлов полиионом в области малых ионных сил от концентрации, молекулярной массы и степени нейтрализации полиэлектролита.

Рассмотрим в качестве примера зависимость степени связывания ($\alpha_{св}$) полярографически активного иона Cd^{2+} в водных растворах полиэлектролитов на основе *n*-стиролсульфокислоты (ССК) и ее солей от концентрации, молекулярной массы и степени нейтрализации макромолекул. Метод основан на следующих допущениях: 1) диффузионный i_d и миграционный i_m токи обусловлены свободными ионами Cd^{2+} ; 2) на полярографическое восстановление Cd^{2+} не влияют гидродинамические эффекты в растворах полиэлектролитов; 3) общий предельный ток

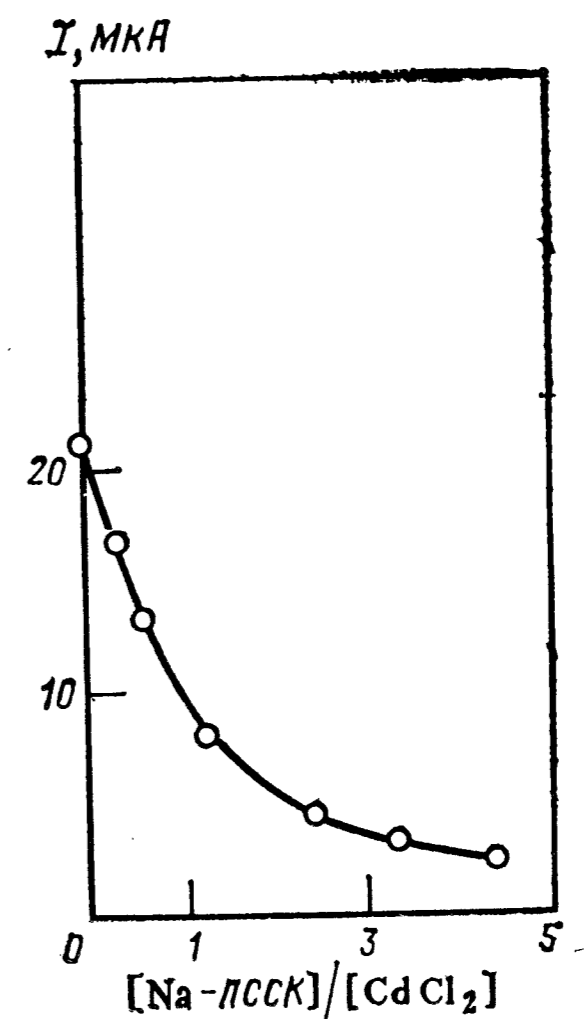
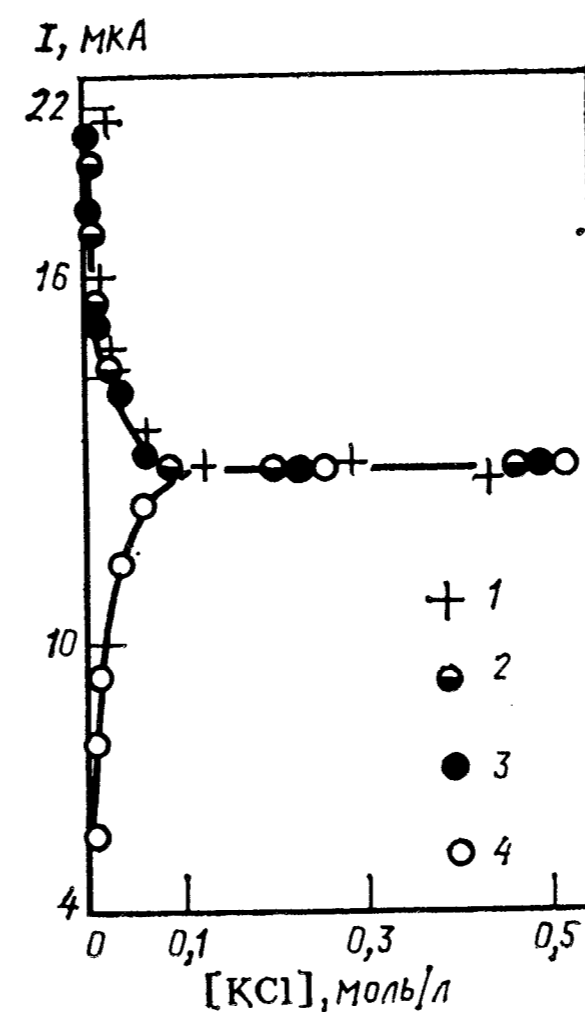
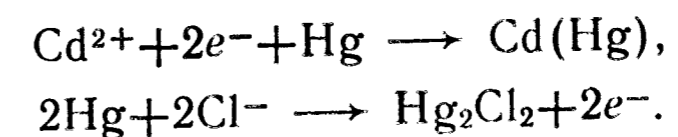


Рис. 16.4. Зависимость предельного тока восстановления Cd^{2+} (i) от концентрации хлорида калия в отсутствие добавок (1) и в присутствии ПАА (2), Na-ССК (3) и Na-ПССК с $\bar{M}_n=3,5 \cdot 10^5$ (4) ($[CdCl_2]=10^{-3}$ моль/л, $[Na-ПССК]=10^{-3}$ осново-моль/л)

Рис. 16.5. Зависимость предельного тока восстановления Cd^{2+} от концентрации Na-ПССК с $\bar{M}_n=3,5 \cdot 10^5$ в отсутствие хлорида калия ($[CdCl_2]=10^{-3}$ моль/л, $[Na-ПССК]=10^{-3}$ осново-моль/л)

Cd^{2+} равен $i=i_d+i_m$; 4) числа переноса Cd^{2+} не меняются в присутствии полииона; 5) в области потенциалов восстановления Cd^{2+} состояние связывания не изменяется. Выбор Cd^{2+} обусловлен возможностью получения четко выраженных полярограмм в отсутствие и в присутствии индифферентного электролита (KCl), а также отсутствием искажения их полярографическими максимумами I и II рода. Последнее обусловлено восстановлением Cd^{2+} в области электрокапиллярного нуля, а также характеристикой применяемого ртутного капельного электрода (линейная скорость течения ртути в капилляре <2 см/с). Электродный процесс может быть представлен следующей упрощенной схемой:



На рис. 16.4 приведена зависимость предельного тока восстановления ионов Cd^{2+} (i) от концентрации KCl в присутствии различных добавок. При малых ионных силах ($[KCl] < 0,1$ н.) различный характер кривых для полиэлектролита поли-*n*-стиролсульфоната Na (Na-ПССК) и мономера (Na-ССК)

нельзя объяснить различием в вязкости растворов (<10%) и торможением реакции восстановления Cd^{2+} вследствие адсорбции макромолекул на ртутном каплюющем электроде, поскольку емкостный (остаточный) ток на полярограммах Cd^{2+} не изменяется. В отсутствие добавок i ионов Cd^{2+} возрастает при уменьшении концентрации KCl и при $[KCl]=0$ $i=i_d+i_m$. При $[KCl] \geq 0,1$ н. $i_m=0$ и $i=i_d$ в отсутствие и в присутствии добавок. Таким образом, при больших ионных силах доля связанных полиионом ионов Cd^{2+} очень мала и они не фиксируются полярографическим методом. В области малых ионных сил ($[KCl] < 0,1$ н.) уменьшение i ионов Cd^{2+} в присутствии Na-ПССК с уменьшением концентрации KCl (экстремум при $[KCl]=0$) обусловлено уменьшением концентрации свободных ионов Cd^{2+} вследствие связывания Cd^{2+} полианионами. Для полиакриламида (ПАА) ионный обмен с Cd^{2+} исключен и поэтому зависимость $i=f([KCl])$ в его присутствии аналогична зависимости для Na-ССК.

На рис. 16.5 показано влияние концентрации Na-ПССК на i ионов Cd^{2+} в отсутствие KCl . Наблюдаемое уменьшение i ионов Cd^{2+} с увеличением концентрации полимера объясняется увеличением эффективной концентрации ионогенных групп SO_3^- полимера и связыванием ими ионов Cd^{2+} . Установленная зависимость явилась основой полярографического метода определения концентрации полимера (работа 16.3).

Рассмотрим влияние молекулярной массы \bar{M} полиэлектролита на связывание ионов Cd^{2+} в растворах Na-ПССК. При малых ионных силах ($[KCl] < 0,1$ н.) с увеличением \bar{M} для Na-ПССК в интервале $(0,2-8) \cdot 10^5$ i ионов Cd^{2+} уменьшается вследствие возрастания $\alpha_{св}Cd^{2+}$ полиионом. Зависимость $\alpha_{св}Cd^{2+}$ от \bar{M} полимера является далеко не тривиальной, так как в отсутствие специфического связывания (для одновалентных катионов) она не проявляется. Взаимосвязь между $\alpha_{св}Cd^{2+}$ и \bar{M} полиэлектролита можно использовать при полярографическом определении молекулярной массы полимера (работа 16.4).

Таким образом, используя зависимость предельных токов ионов Cd^{2+} в области малых ионных сил от концентрации, \bar{M} и степени нейтрализации полиэлектролита, полярографический метод можно применять для определения физических характеристик полиэлектролитов. При этом кроме Cd^{2+} можно использовать другие полярографически активные металлы (в частности, In^{3+}). Метод применим для полиэлектролитов, способных к ионному обмену с анализируемым катионом.

Ртуть токсична, и при работе с ней необходимо соблюдать большую осторожность. Пролитую ртуть надо немедленно собрать амальгамированной медной пластинкой. Загрязненную ртутью поверхность обработать 20%-м раствором хлорида желе-

за(III) или 1%-м раствором $KMnO_4$, подкисленным HCl , или раствором хлорной извести в воде, а затем 5%-м водным раствором полисульфида натрия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа 16.1. Идентификация полимеров

Цель работы: провести термическую деструкцию полимеров и по потенциалам полуволн полярографического восстановления продуктов деструкции качественно идентифицировать полимеры.

Реактивы: образцы полимеров (полиметилметакрилат, полибутилметакрилат, поливинилхлорид, полистирол), тетраметиламмонийидрид (0,05 н.раствор в 50%-м метаноле), тетраметиламмонийхлорид (0,05 н. раствор в 50%-м метаноле), тетрабутиламмонийидрид (0,05 н. раствор в 50%-м метаноле), метиловый спирт.

Приборы и принадлежности: полярограф с ртутным капельным и насыщенным каломельным электродами, электролизер для получения водорода, электролитические ячейки по Новаку; колба Вюрца емкостью 50 см³, прямой холодильник, форштос, приемник на 50 см³ (2 шт.), бани со сплавом Вуда и льдом, колбообогреватель, термометры, шпатель, часовое стекло.

Методика работы. В колбу Вюрца загружают 10 г предварительно переосажденного, измельченного и высушенного полимера. Колбу закрывают пробкой с термометром и соединяют с прямым холодильником. Нижний конец холодильника через форштос соединяют с приемником и помещают последний в баню со льдом. Колбу Вюрца погружают в баню со сплавом Вуда (после предварительного расплавления сплава, но не выше 100—120 °С), устанавливая в бане контрольный термометр и постепенно нагревают. При 300—400 °С начинается деструкция полимера и образующиеся продукты деструкции, окрашенные вследствие частичного разложения, отгоняются из колбы, конденсируются в холодильнике и собираются в приемник. После окончания отгонки продуктов деструкции нагревание прекращают и колбу Вюрца с термометром вынимают из бани со сплавом Вуда, пока сплав еще не остыл и не затвердел. Продукт деструкции очищают перегонкой. Перегонку проводят в чистой сухой колбе Вюрца при нагревании на колбообогревателе; приемник необходимо охлаждать в бане со льдом.

Очищенные продукты деструкции различных полимеров анализируют полярографическим методом. В электролизер помещают 0,1 см³ продукта деструкции полимера, приливают 10 см³ фона — 0,05 н. раствора тетраалкиламмониевых солей в 50%-м метаноле (фон указан в табл. 16.1), продувают водород в течение 10 мин для удаления из раствора растворенного кислорода и полярографируют.

Таблица 16.1. Потенциалы полуволн продуктов термической деструкции полимеров

Полимер	Продукт деструкции	Фон*	$E_{1/2}$, В
Полиметилметакрилат	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	$(\text{CH}_3)_4\text{NI}$	-1,91
Полибутилметакрилат	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_4\text{H}_9$	$(\text{CH}_3)_4\text{NI}$	-2,00
Поливинилхлорид	HCl и др.	$(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$	+0,30
Полистирол	$\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NI}$	-2,34

* В 50%-м метаноле.

Метанол ядовит и легко воспламеняется. Работу следует проводить в вытяжном шкафу в отсутствие огня!

Качественную идентификацию полимеров проводят по потенциалам полуволн продуктов деструкции (табл. 16.1).

Задание. Написать схемы реакций термической деструкции полиметилметакрилата и поливинилхлорида; указать для каких из исследованных полимеров характерна деполимеризация.

Работа 16.2. Определение растворимости полимера

Цель работы: определить степень растворимости полистирола в смеси бензол — метанол (1 : 3) по снижению полярографического максимума первого рода на волне кислорода.

Реактивы: с образцы полистирола, раствор иодида калия в смеси бензола с метанолом (1 : 3) с концентрацией 0,1 моль/л, смесь бензола с метанолом (1 : 3).

Приборы и принадлежности: полярограф с ртутным капельным электродом, электролитические ячейки с внутренним анодом, колба емкостью 100 см³, мерный цилиндр емкостью 50 см³, пипетки на 0,2 и 5 см³, часовое стекло, шпатель, магнитная мешалка.

Методика работы. В колбу емкостью 100 см³ помещают 50 см³ смеси бензола с метанолом (1 : 3) и навеску переосажденного, измельченного и высушенного полистирола. Содержимое колбы тщательно перемешивают магнитной мешалкой и периодически отбирают пробы по 0,2 см³ для полярографического анализа.

Пары бензола и метанола ядовиты и легко воспламеняются. Работу следует проводить в вытяжном шкафу в отсутствие огня!

В электролитическую ячейку помещают 5 см³ 0,1 моль/л раствора иодида калия в смеси бензола с метанолом (1 : 3) и определяют кислородный максимум, записывая полярограмму в интервале потенциалов от 0 до -0,6 В. Затем к этому же раствору в ячейку добавляют 0,2 см³ раствора полистирола в смеси бензол — метанол (1 : 3). Содержимое ячейки тщательно

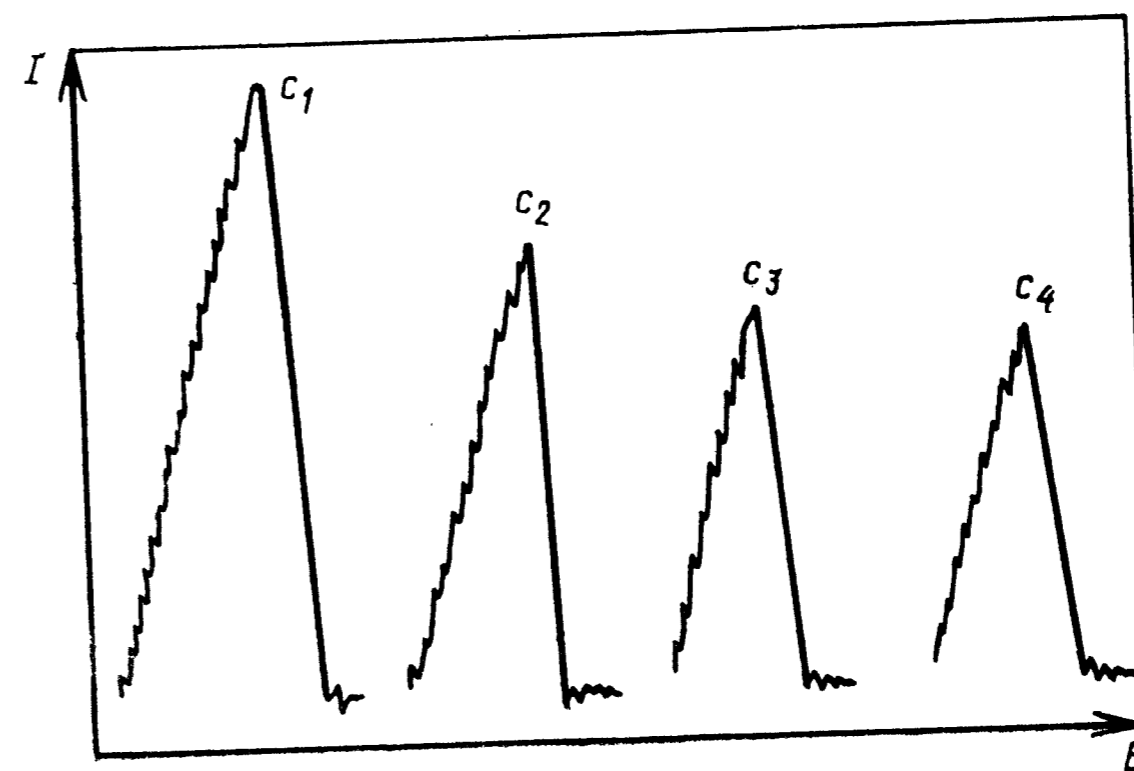


Рис. 16.6. Изменение высоты кислородного максимума первого рода в зависимости от концентрации полимера в растворе ($c_1 < c_2 < c_3 < c_4$)

перемешивают капилляром и вновь снимают полярограмму кислородного максимума первого рода. В результате полярографического анализа проб, отобранных в ходе растворения полистирола, фиксируют уменьшение полярографического максимума первого рода на волне кислорода с увеличением концентрации полимера в растворе (рис. 16.6). Изменение высоты максимума Δh выражают в процентах от высоты максимума для раствора в отсутствие полимера. На основании полученных данных строят кривую изменения растворимости полистирола во времени. На рис. 16.7 в качестве примера приведена типичная кинетическая кривая растворимости образца полистирола в бензолно-метанольной смеси, полученная с помощью полярографического метода.

Задание. Объясните, чем обусловлено подавление полярографических максимумов в присутствии полимеров и от чего оно зависит.

Работа 16.3. Определение концентрации полимера

Цель работы. Определение концентрации полимера по снижению предельного тока полярографического восстановления ионов Cd^{2+} вследствие связывания их поли-*n*-стиролсульфатанионами.

Реактивы: водный раствор CdCl_2 с концентрацией 0,002 моль/л, водный раствор поли-*n*-стиролсульфоната натрия (Na-ПССК) с концентрацией 0,008 осново-моль/л, бидистиллированная вода.

Приборы и принадлежности: полярограф с ртутным капельным электродом, электролитические ячейки с внутренним анодом, генератор водорода, мерная колба емкостью 10 см³ (5 шт.), пипетки на 0,5, 1 и 5 см³.

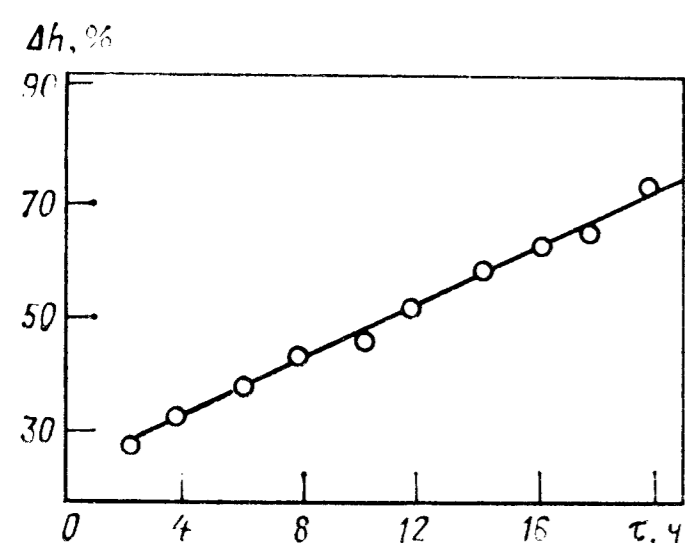


Рис. 16.7. Изменение степени снижения высоты кислородного максимума первого рода Δh с увеличением концентрации полистирола при растворении во времени

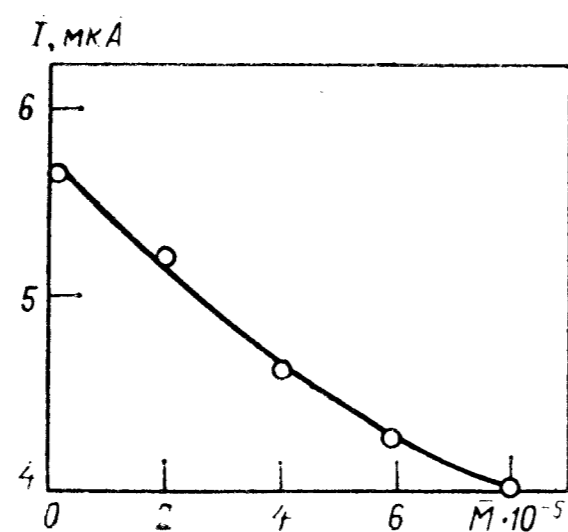


Рис. 16.8. Зависимость предельного тока восстановления In^{3+} от молекулярной массы К-ПССК в отсутствие хлорида калия ($[InCl_3] = 10^{-3}$ моль/л, $[К-ПССК] = 10^{-3}$ осново-моль/л)

Методика работы. В электролитическую ячейку помещают 5 см³ водного раствора $CdCl_2$ с концентрацией 0,002 моль/л, 4 см³ водного раствора Na-ПССК с концентрацией 0,008 осново-моль/л и 1 см³ бидистиллированной воды. Приготовленный раствор продувают электролитическим водородом в течение 10 мин для удаления растворенного кислорода и записывают полярограмму ионов Cd^{2+} в интервале потенциалов от 0 до $-1,0$ В. Аналогичное полярографирование проводят для водного раствора $CdCl_2$ в отсутствие полимера. В результате анализа получают полярограммы, высота которых уменьшается при увеличении концентрации полимера. Концентрацию исследуемого образца Na-ПССК находят по калибровочному графику, построенному в аналогичных условиях.

Для построения калибровочного графика из исходного раствора Na-ПССК с концентрацией 0,008 осново-моль/л (0,0825 г на 50 см³ раствора) отбирают пробы объемом 0, 5, 1, 2, 3 и 4 см³ и помещают их в мерные колбы емкостью 10 см³. В каждую колбу добавляют по 5 см³ 0,002 моль/л раствора $CaCl_2$ и доливают бидистиллированной водой до метки. Приготовленные растворы помещают в электролизеры, продувают в течение 10 мин электролитическим водородом и записывают полярограммы ионов Cd^{2+} . Калибровочный график строят в координатах высота полярограмм (i , мкА) — концентрация полимера (c , осново-моль/л). На рис. 16.5 в качестве примера приведен типичный калибровочный график для Na-ПССК. По калибровочному графику определяют концентрацию полиэлектролита в полярографируемом растворе. Ошибка определения концентрации полиэлектролита по данной методике не превышает $\pm 5\%$ (отн.).

Задание. Объяснить, как влияет концентрация полиэлектролита на связывание им ионов металла.

Работа 16.4. Определение молекулярной массы полимера

Цель работы: определить молекулярную массу полимера по степени снижения предельного тока полярографического восстановления ионов In^{3+} вследствие связывания их поли-*n*-стиролсульфатанионами.

Реактивы: водный раствор $InCl_3$ с концентрацией 0,002 моль/л, водный раствор поли-*n*-стиролсульфата калия (К-ПССК) с $\bar{M}_n = (1-8) \cdot 10^5$ и с концентрацией 0,002 осново-моль/л.

Приборы и принадлежности: полярограф с ртутным капельным электродом, электролитические ячейки с внутренним анодом, генератор водорода, пипетки на 5 см³ (2 шт.).

Методика работы. 5 см³ водного раствора $InCl_3$ с концентрацией 0,002 моль/л помещают в электролитическую ячейку и прибавляют 5 см³ водного раствора К-ПССК концентрацией 0,002 осново-моль/л и с неизвестной молекулярной массой. Полученный раствор продувают электролитическим водородом в течение 10 мин для удаления кислорода и снимают полярограмму ионов In^{3+} в интервале потенциалов от 0 до $-1,0$ В. Молекулярную массу полимера определяют по калибровочному графику, построенному в аналогичных условиях (рис. 16.8). Ошибка определения молекулярной массы полиэлектролита по данной методике не превышает 5% (отн.).

Задание. Объясните как влияет молекулярная масса полиэлектролита на связывание ионов металла макроионами.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Каковы принципиальная схема полярографической установки и сущность полярографического метода анализа?
2. Какова сущность качественного и количественного полярографического анализа веществ?
3. Проанализируйте уравнение Ильковича и опишите количественный полярографический анализ веществ методом калибровочного графика и стандартных добавок.
4. Проанализируйте зависимость предельных токов ионов кадмия от концентрации КСl в отсутствие и в присутствии полиэлектролитов.
5. На каких принципах основано применение полярографического метода для определения физических характеристик полимеров?
6. Какова сущность качественной идентификации полимеров с помощью полярографического метода?
7. Объясните влияние концентрации и молекулярной массы полиэлектролита на реакцию связывания им полярографически активных ионов многовалентных металлов.
8. Поясните, чем обусловлено подавление полярографических максимумов в присутствии полимеров и от чего оно зависит.
9. Перечислите достоинства полярографического метода по сравнению с другими физико-химическими методами.
10. Назовите области применения полярографического метода в химии полимеров и укажите, на каких принципах оно основано.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Аналитическая химия полимеров/Под ред. Г. Клайна: Пер. с англ. М.: Мир, 1965. С. 343—406.
- Безуглый В. Д. Полярография в химии и технологии полимеров. Л.: Химия, 1968. 232 с.
- Гейровский Я., Кута Я. Основы полярографии: Пер. с чеш./Под ред. С. Г. Майрановского. М.: Мир, 1965. 559 с.
- Крюкова Т. А., Синякова С. И., Арефьева Т. В. Полярографический анализ. М.: Госхимиздат, 1959. 772 с.

ГЛАВА 17

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ОБРАЩЕННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Газовая хроматография основана на способности веществ, находящихся в газообразном состоянии, сорбироваться тем или иным сорбентом и затем без каких-либо изменений смываться (элюироваться) с сорбента газом-носителем. Вещества по-разному сорбируются — одни лучше, другие хуже, одни прочнее удерживаются на сорбенте, другие — слабее. Поэтому при элюировании одни вещества вымываются медленнее, другие быстрее. Время, за которое вещество смывается со слоя сорбента газом-носителем, называется *временем удерживания* t_r .

В классической газовой хроматографии на основании измерений времени удерживания разных веществ проводят идентификацию отдельных веществ и разделение их смесей при пропускании через слой стандартного сорбента. В обращенной газовой хроматографии решается как бы обратная задача — изучение свойств «неизвестного» сорбента путем пропускания через его слой сорбатов с известными характеристиками. При исследовании полимера последний выступает в качестве сорбента.

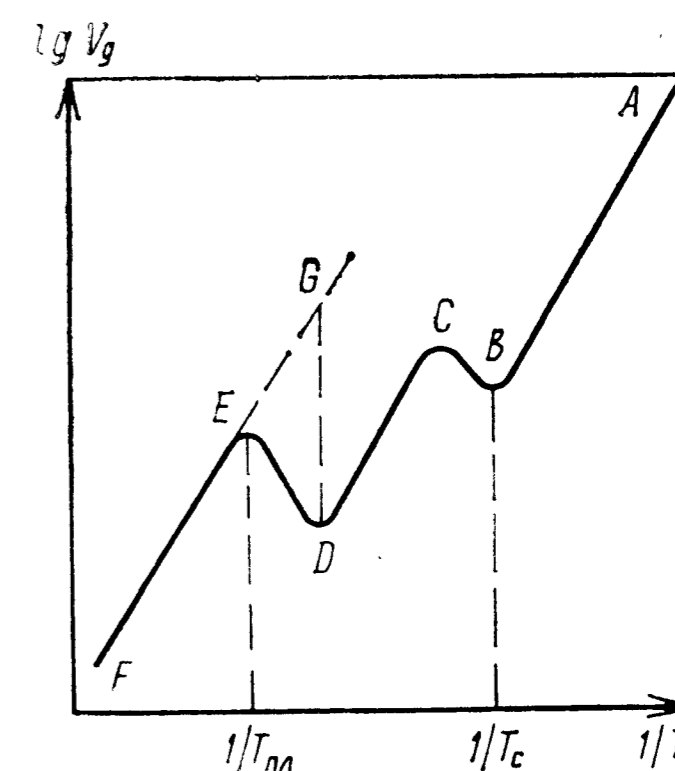


Рис. 17.1. Зависимость удерживаемого объема сорбата полимером от обратной температуры для полукристаллического полимера (пояснение в тексте)

Исследуемый полимер помещают в хроматографическую колонку либо в виде порошка, либо в виде тонкого слоя, нанесенного на инертный носитель или на стенки колонки, и пропускают через колонку пары различных веществ. Под действием потока газа-носителя молекулы сорбата перемещаются вдоль колонки. Скорость этого перемещения обратно пропорциональна константе распределения сорбата между газовой и полимерной фазами. Время удерживания t_r из колонки определя-

ется соотношением

$$t_r = (L/\alpha) (dc_c/dc_r), \quad (17.1)$$

где L — длина хроматографической колонки; α — линейная скорость газа-носителя в колонке; c_c — концентрация элюируемого компонента в слое сорбента (в полимере); c_r — концентрация элюируемого компонента в газовой фазе.

Следовательно, чем больше элюируемого компонента сорбировано полимером и чем меньше его осталось в газовой фазе, тем больше будет время его элюирования.

Время удерживания — величина, зависящая от скорости газа-носителя, перепада давления, количества сорбента в колонке и других факторов, поэтому в практике газохроматографического анализа удобнее пользоваться более универсальной характеристикой — *объемом удерживания* V_r . Это объем газа-носителя, необходимого для элюирования сорбата из колонки:

$$V_r = v_\alpha t_r, \quad (17.2)$$

где v_α — объемная скорость газа-носителя через колонку, измеренная при температуре колонки.

Чаще используют величину удельного удерживаемого объема V_g^T .

$$V_g^T = V_r(j/q) \quad (17.3)$$

(j — поправка на сжимаемость газа-носителя, q — масса неподвижной фазы), а также величину абсолютного удельного удерживаемого объема V_g :

$$V_g = V_g^T (273/T) \quad (17.4)$$

(T — температура колонки).

Соотношение между концентрацией сорбата в полимере и газовой фазе при установившемся динамическом равновесии определяется эффективностью сорбции данного сорбата конкретным полимером и зависит от природы этих компонентов, от их химического строения и физического состояния, молекулярной массы и др. Использование этих зависимостей позволяет определить при помощи газовой хроматографии многие характеристики полимеров: температуры фазовых переходов, молекулярную массу, коэффициент диффузии низкомолекулярного вещества в полимер, термодинамические параметры взаимодействия полимера с растворителем и полимера с полимером.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУР СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ПОЛИМЕРАХ

В том случае, когда полимер выступает в роли сорбента, происходят два процесса: сорбция проходящего через колонку вещества на поверхности полимера (*адсорбция*) и сорбция всем

объемом полимера (*абсорбция*). Количество вещества, сорбируемого объемом полимера, существенно зависит от его структуры и плотности упаковки макромолекул, которые резко меняются при фазовых переходах. Рассмотрим, например, зависимость удерживаемого объема полукристаллического полимера от температуры (рис. 17.1). С повышением температуры V_g уменьшается из-за ухудшения сорбции. Ниже температуры стеклования (участок AB) молекулы сорбата не проникают в объем полимера и удерживаются лишь его поверхностью. При повышении температуры выше температуры стеклования T_c начинает проявляться подвижность сегментов макромолекул аморфной фазы полимера, что является достаточным для диффузии сорбата в объем этой фазы, и V_g начинает расти (участок BC) с повышением температуры. На прямой зависимости $\lg V_g$ от $1/T$ появляется излом; V_g растет до температуры, при которой вся аморфная фаза полимера перейдет в высокоэластическое состояние. Кристаллические области полимера все еще остаются недоступными для проникновения в них молекул сорбата. Далее структурных изменений в полимере не происходит и V_g с ростом температуры снова уменьшается (участок CD). В области DE происходит плавление полимера, сорбат начинает проникать в бывшие ранее кристаллическими области, V_g растет и на зависимости $\lg V_g$ от $1/T$ наблюдается новый излом. Рост V_g прекращается, когда вся кристаллическая фаза расплавится. При дальнейшем повышении температуры V_g снова будет уменьшаться (участок EF). Если проэкстраполировать участок FE в область более низких температур, то получим прямую FG зависимости $\lg V_g$ от $1/T$ для полностью аморфного полимера. Если учесть, что кристаллическая фаза участия в сорбции не принимает, степень кристалличности $C_{кр}$ можно определить из уравнения

$$C_{кр} = \left[1 - \frac{V_g(G)}{V_g(D)} \right] \cdot 100\%, \quad (17.5)$$

где $V_g(G)$, $V_g(D)$ — удельные удерживаемые объемы соответственно в точке G и точке D (см. рис. 17.1).

Изломы на кривой $\lg V_g$ от $1/T$ соответствуют фазовым переходам и по ним можно определить температуры этих переходов; так, точка B соответствует $1/T_c$, а точка E — $1/T_{пл}$.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИМЕР — РАСТВОРИТЕЛЬ

Термодинамическая устойчивость системы полимер — растворитель определяется свободной избыточной энергией смешения $\Delta G_{изб}$ ее компонентов. Чем более отрицательна величина

$\Delta G_{\text{изб}}$, тем лучше растворитель растворяет данный полимер. С увеличением устойчивости смеси полимер — растворитель затрудняется смывание растворителя с полимера газом-носителем в хроматографической колонке и возрастает время удерживания и объем удерживания данного растворителя полимером. Следовательно, с увеличением V_g уменьшается $\Delta G_{\text{изб}}$. Для определения термодинамических параметров взаимодействия полимер — растворитель необходимо знать их связь с параметрами хроматографического процесса.

Известно, что давление пара растворителя над неподвижным раствором равно

$$P_1 = \gamma_1 x_1 P_1^0, \quad (17.6)$$

где P_1 — давление пара растворителя над неподвижным раствором; x_1 — его мольная доля в растворе; P_1^0 — давление насыщенного пара чистого растворителя; γ_1 — коэффициент активности растворителя.

Уравнение (17.6) применимо для хроматографического процесса при установившемся динамическом равновесии в колонке между неподвижным раствором (полимер + сорбат) и сорбатом. При этом парциальное давление сорбата определяется его концентрацией в газовой фазе, которая непосредственно связана со временем и объемом удерживания уравнениями (17.1) — (17.4). Связь коэффициента активности сорбата с его объемом удерживания можно представить следующим соотношением:

$$\gamma_1^\infty = 273 R / (V_g P_1^0 M_2), \quad (17.7)$$

где γ_1^∞ — коэффициент активности при бесконечном разбавлении; R — универсальная газовая постоянная; M_2 — молекулярная масса полимера.

Для учета неидеальности паровой фазы чаще всего используют уравнение

$$\ln \gamma_1^\infty = \ln \frac{273R}{V_g P_1^0 M_2} - \frac{P_1^0}{RT} (B_{11} - V_1), \quad (17.8)$$

где B_{11} — второй вириальный коэффициент сорбата при температуре колонки; V_1 — мольный объем сорбата.

Уравнение (17.8) справедливо лишь для системы жидкость — газ. Полимер можно считать жидкостью, если он является полностью аморфным и находится выше T_c или если он находится в расплавленном состоянии.

При использовании уравнения (17.7) важным условием является установление динамического равновесия между неподвижной фазой и сорбатом. Оно устанавливается при очень низ-

ких скоростях газа-носителя v_α и минимальных количествах вводимого в колонку пара сорбата.

Зная $\ln \gamma_1^\infty$, можно определить все избыточные термодинамические функции смешения:

$$\Delta G_{\text{изб}} = RT \ln \gamma_1^\infty; \quad (17.9)$$

$$\Delta H_{\text{изб}} = R[\partial \ln \gamma_1^\infty / \partial (1/T)]; \quad (17.10)$$

$$\Delta S_{\text{изб}} = (\Delta H_{\text{изб}} - \Delta G_{\text{изб}}) / T, \quad (17.11)$$

где $\Delta G_{\text{изб}}$, $\Delta H_{\text{изб}}$, $\Delta S_{\text{изб}}$ — соответственно избыточные парциальные мольные свободная энергия, энтальпия и энтропия смешения.

Зная $\Delta G_{\text{изб}}$, $\Delta H_{\text{изб}}$, $\Delta S_{\text{изб}}$, можно судить о качестве растворителя для данного полимера.

В обращенной газовой хроматографии чаще определяют не γ_1^∞ , а другую термодинамическую характеристику смешения — параметр термодинамического взаимодействия Флори — Хаггинса χ_{12} :

$$\chi_{12} = \ln \frac{273Rv_2}{V_g P_1^0 V_1} - \left(1 - \frac{V_1}{M_2 v_2}\right) - \frac{P_1^0}{RT} (B_{11} - V_1) \quad (17.12)$$

(v_2 — удельный объем полимера).

Согласно уравнению (17.12) молекулярная масса M_2 должна оказывать менее существенное влияние на значение определяемой термодинамической характеристики, чем по уравнению (17.8).

Параметр термодинамического взаимодействия Флори — Хаггинса χ_{12} — это безразмерный параметр, равный отношению энергии взаимодействия полимера с молекулами растворителя и кинетической энергии (kT). Чем меньше χ_{12} , тем более термодинамически устойчивой является система полимер — растворитель, тем лучше данный растворитель растворяет полимер. Имеется некоторое критическое значение параметра χ ($\chi_{\text{кр}}$), которое зависит от молекулярной массы смешиваемых компонентов. Если экспериментальное значение $\chi_{12} > \chi_{\text{кр}}$, то система полимер — растворитель термодинамически несовместима. Чем больше молекулярная масса полимера, тем меньше $\chi_{\text{кр}}$, тем меньше должно быть значение χ_{12} , чтобы полимер растворялся в данном растворителе. Ориентировочно можно считать, что растворитель является «хорошим» для данного полимера, если $\chi_{12} < 0,5$ и «плохим» — если $\chi_{12} > 0,5$. Если $\chi_{12} < 0$, то в используемом растворителе полимер растворим очень хорошо, а если $\chi_{12} > 1$, то система полимер — растворитель несовместима.

Если в качестве сорбента использовать смесь полимеров, то на основании данных обращенной газовой хроматографии можно рассчитать параметр термодинамического взаимодей-

вия Флори — Хаггинса для смеси полимер — полимер (χ_{23}):

$$\chi_{23} = \frac{v_2}{V_1\varphi_2\varphi_3} (\ln V_{g123} - \varphi_2 \ln V_{g12} - \varphi_3 \ln V_{g13}), \quad (17.13)$$

где V_{g12} , V_{g13} , V_{g123} — удельные удерживаемые объемы соответственно для каждого полимера, входящего в смесь и для смеси полимеров; φ_2 и φ_3 — объемные доли полимеров в смеси.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ОЛИГОМЕРОВ

Поскольку удерживаемый объем сорбатов полимерами зависит от их молекулярной массы до определенного ее значения, то метод газожидкостной хроматографии может быть применен для определения молекулярных масс олигомеров по уравнению

$$V_g = RT/\bar{M}_n f \gamma_1^\infty \quad (17.14)$$

(где f — коэффициент летучести растворителя). Однако при этом нахождение молекулярной массы полимера осложняется трудностью определения γ_1^∞ .

При известных значениях V_g для одного из членов гомологического ряда с известной молекулярной массой и полимера с неизвестной молекулярной массой можно записать

$$\frac{1}{(\bar{M}_n)_в} = \frac{\rho_a}{\rho_в(\bar{M}_n)_a} + \frac{\ln[(V_g)_в/(V_g)_a] + \ln(\rho_a/\rho_в)}{\rho_в V_1}, \quad (17.15)$$

где $(\bar{M}_n)_a$, $(\bar{M}_n)_в$ — среднечисловые молекулярные массы полимеров а и в; ρ_a , $\rho_в$ — плотности полимеров а и в при температуре колонки; V_1 — мольный объем сорбата.

Более точное значение молекулярной массы можно получить, если V_g известен не для одного сорбата, а для двух близких по природе сорбатов:

$$\frac{1}{(\bar{M}_n)_в} = \frac{\rho_a}{\rho_в(\bar{M}_n)_a} + \frac{\ln\{[(V_{g1})_а/(V_{g2})_а]/[(V_{g1})_в/(V_{g2})_в]\}}{\rho_в \Delta V}, \quad (17.16)$$

где $(V_{g1})_а$, $(V_{g2})_а$, $(V_{g1})_в$, $(V_{g2})_в$ — удельные удерживаемые объемы сорбатов 1 и 2 на полимерах а и в; ΔV — разность мольных объемов сорбатов 1 и 2.

Таким образом, на основании экспериментальных значений V_g можно определить молекулярную массу олигомеров.

Исследования можно проводить практически на любом лабораторном газовом хроматографе. В настоящее время промышленность выпускает довольно широкий спектр различных газовых хроматографов, отличающихся устройством и конструкцией отдельных узлов, однако принцип их действия аналогичен. Наиболее распространены отечественные универсальные хроматографы серий ЛХМ, «Цвет» различных модификаций, а также зарубежные серии «Хром».

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа 17.1. Определение температур фазовых переходов полимера

Цель работы: определить абсолютный удельный удерживаемый объем сорбата полимером при различных температурах и температуры фазовых переходов полимера.

Образцы и реактивы: уретановый термоэластопласт (порошок с размером частиц 80—100 мкм), толуол.

Приборы и принадлежности: хроматограф ЛХМ-80, хроматографическая колонка длиной 2 м (2 шт.), стеклянные шарики диаметром 0,4—0,6 мм, воронка, вакуумный насос, мерный цилиндр на 20 см³, пузырьковый расходомер, секундомер, микрошприц, аналитические весы, шпатель, часовое стекло.

Методика работы. Навеску (0,5 г) порошка полимера взвешивают на аналитических весах и смешивают с предварительно взвешенными 14 см³ стеклянных шариков и загружают в колонку. Для этого один конец колонки закрывают пробочкой из ваты и подключают его к вакуумному насосу. Второй конец колонки соединяют с помощью резиновой трубки с воронкой и через нее загружают смесь полимера с шариками в колонку. Шарики засыпают небольшими порциями при работающем вакуумном насосе, осторожно постукивая при этом деревянной палочкой по колонке. Аналогично заполняют вторую колонку 14 см³ стеклянных шариков. Другой конец заполненных колонок закрывают пробочками из ваты и помещают в термостат хроматографа. Затем устанавливают по пузырьковому расходомеру расход газа-носителя (скорость газа в расходомере должна составлять ≈ 5 см³/мин). Температуру в термостате хроматографа устанавливают 30 °С и выдерживают систему до прекращения дрейфа нулевой линии. После этого микрошприцем вводят в испаритель хроматографа 0,01 мкл толуола и фиксируют время от момента ввода толуола до его выхода по максимуму пика на самописце (время удерживания t_r) в колонках со стеклянными шариками и смесью их с полимером. Аналогично определяют t_r при различных температурах (через каждые 5 °С) с 30 до 130 °С. Полученные результаты вносят в табл. 17.1.

Таблица 17.1. Форма записи результатов

$T, ^\circ\text{C}$	$1000/T, (^\circ\text{C})^{-1}$	$(t_r)_{\text{ст}}, \text{c}$	$(t_r)_{\text{пм}}, \text{c}$	$(V_g)_{\text{ст}}, \text{cm}^3/\text{r}$	$(V_g)_{\text{пм}}, \text{cm}^3/\text{r}$	$\lg (V_g)_{\text{пм}}, \text{cm}^3/\text{r}$

Обработка результатов. Используя найденные значения t_r , рассчитывают для каждой температуры удельный удерживаемый объем сорбата стеклом $(V_g)_{ст}$:

$$(V_g)_{ст} = V_{\alpha}(t_r)_{ст}j/q, \quad (17.17)$$

где V_{α} — скорость прохождения газа-носителя через колонку, см³/мин; $(t_r)_{ст}$ — время удерживания в колонке со стеклянными шариками, мин; q — навеска стеклянных шариков, г; j — поправка на сжимаемость газа-носителя.

Поправку на сжимаемость газа-носителя рассчитывают по формуле

$$j = \frac{3(P_1/P_0)^2 - 1}{2(P_1/P_0)^3 - 1}, \quad (17.18)$$

где P_1 и P_0 — давление на входе и выходе из колонки, Па (P_0 — атмосферное давление).

Скорость прохождения газа-носителя через колонку рассчитывают по уравнению

$$V_{\alpha} = V_{\alpha}^p(T/T_p), \quad (17.19)$$

где T — температура колонки; T_p — температура гелия в расходомере (принимают равной комнатной температуре); V_{α}^p — расход газа-носителя через колонку по расходомеру (5 см³/мин).

Затем рассчитывают для каждой температуры значения удельного удерживаемого объема толуола полиуретановым термоэластопластом $(V_g)_{пм}$:

$$(V_g)_{пм} = \frac{273,16[(t_r)_{пм}V_{\alpha}j - (V_g)_{ст}q_{ст}]}{q_{пм}T}, \quad (17.20)$$

где $(t_r)_{пм}$ — время удерживания для колонки с полимером; $q_{пм}$ — навеска полимера; $q_{ст}$ — навеска стеклянных шариков в колонке с полимером.

На основании полученных данных строят график зависимости $\lg V_g$ от $1000/T$ и по характерным переломам на кривой определяют температуры фазовых переходов полимера.

Задание. Проанализировать зависимость $(V_g)_{пм}$ от температуры и объяснить наблюдаемые изменения. Оценить соответствие найденных значений температурных переходов их справочным значениям.

Работа 17.2. Определение степени кристалличности полиэтилена

Цель работы: определить абсолютный удельный удерживаемый объем сорбата полимером при различных температурах и определить степень кристалличности полиэтилена.

Образцы и реактивы: полиэтилен низкого давления (порошок с размером частиц 80—100 мкм), гептан.

Приборы и принадлежности аналогичны указанным в работе 17.1.

Методика работы аналогична описанной в работе 17.1. Одну хроматографическую колонку заполняют стеклянными шариками и полимером, а вторую — только шариками и определяют время удерживания гептана в обеих колонках при температурах от 100 до 160 °С через каждые 5 °С.

Обработка результатов аналогична описанной в работе 17.1. На основании полученных времен удерживания рассчитывают объем удерживания для полиэтилена и строят зависимость $\lg V_g$ от $1/T$, на основании которой определяют температуру плавления полиэтилена и его степень кристалличности по уравнению (17.5).

Задание. Проанализировать и объяснить ход зависимости $\lg V_g$ от $1/T$.

Работа 17.3. Определение молекулярной массы полиэтиленгликоля

Цель работы: определить абсолютный удерживаемый объем сорбата полиэтиленгликолем и рассчитать среднечисловую молекулярную массу олигомера.

Образцы и реактивы: полиэтиленгликоль марки ПЭГ-500 и неизвестной молекулярной массы, ацетон, *n*-гептан, *n*-декан.

Приборы и принадлежности: хроматограф ЛХМ-80, хроматографическая колонка длиной 2 м (3 шт.), стеклянные шарики диаметром 0,5—2,0 мм, микрошприц, трехгорлая колба емкостью 300 см³, прямой холодильник, магнитная мешалка с обогревом, сборник на 100 см³, мерный цилиндр на 20 см³, секундомер, весы, пузырьковый расходомер, вакуумный шланг с внутренним диаметром 2 мм, воронка, вакуумный насос, термометр, чашка Петри.

Методика работы. Полиэтиленгликоль наносят тонким слоем на стеклянные шарики. Для этого навеску 0,6 г полиэтиленгликоля с известной молекулярной массой растворяют в 100 см³ ацетона в трехгорлой плоскодонной колбе. Затем в колбу помещают 14 см³ предварительно взвешенных на аналитических весах стеклянных шариков. Колбу устанавливают на магнитную мешалку, присоединяют прямой холодильник с приемником и термометр. Содержимое колбы при перемешивании нагревают на магнитной мешалке и тщательно отгоняют ацетон, не допуская повышения температуры выше 60 °С. Далее выгружают шарики в чашку Петри и сушат их при 80 °С в термо-

Таблица 17.2. Форма записи результатов

Сорбат	$(t_r)_a$, с	$(t_r)_b$, с	$(t_r)_{ст}$, с	$(V_g)_a$, см ³ /г	$(V_g)_b$, см ³ /г	$(V_g)_{ст}$, см ³ /г

Таблица 17.3. Форма записи результатов

Сорбат	$(t_r)_{ст.}$ с	$(t_r)_{пм.}$ с	$(V_g)_{пм.}$ см ³ /г	χ_{12}

шкафу в течение 30 мин. Затем шарики, покрытые полиэтиленгликолем, взвешивают с точностью до четвертого знака после запятой и определяют массу нанесенного на шарики полиэтиленгликоля. После этого шарики загружают в колонку, как описано в работе 17.1. Аналогичным образом заполняют вторую колонку шариками, покрытыми полиэтиленгликолем с неизвестной молекулярной массой. Третью колонку наполняют предварительно взвешенными 14 см³ стеклянных шариков без полимера. Затем определяют время удерживания для гептана и декана во всех трех колонках при 50 °С по методике, описанной в работе 17.1. Полученные результаты вносят в табл. 17.2.

Обработка результатов. На основании полученных данных рассчитывают V_g для полиэтиленгликоля с известной и неизвестной молекулярной массой для всех сорбатов по методике, описанной в работе 17.1. Затем рассчитывают молекулярную массу полиэтиленгликоля по уравнению (17.16).

Задание. Проанализировать полученные данные и объяснить влияние молекулярной массы полимера на сорбируемость различных растворителей.

Работа 17.4. Определение термодинамических параметров взаимодействия полимера с растворителем

Цель работы: определить удельные удерживаемые объемы различных сорбатов полистиролом и параметр термодинамического взаимодействия полистирола с сорбатами.

Образцы и реактивы: полистирол (порошок с диаметром частиц 30—50 мкм), толуол, гептан, хлороформ.

Приборы и принадлежности аналогичны указанным в работе 17.1.

Методика работы. Заполняют одну колонку стеклянными шариками с полистиролом, вторую — только шариками и определяют время удерживания толуола, гептана и хлороформа в колонках при 150 °С по методике, описанной в работе 17.1. Полученные результаты вносят в табл. 17.3.

Обработка результатов. На основании полученных данных рассчитывают абсолютный удельный удерживаемый объем сорбатов полимеров по методике, описанной в работе 17.1. Далее рассчитывают значение параметра термодинамического взаимодействия Флори—Хаггинса χ_{12} по уравнению (17.12), в ко-

тором R — универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Нм/(моль·К); v_2 — удельный объем полистирола при температуре колонки, равный $9,6 \cdot 10^{-7}$ м³/г; P_1^0 — давление пара чистого сорбата, Н/м²; V_1 — мольный объем сорбата при температуре и давлении колонки, м³/(г·моль); P_1^0 и V_1 определяют по уравнению состояния реального газа; M_2 — молекулярная масса полистирола; T — температура колонки; B_{11} — второй вириальный коэффициент сорбата; $B_{11} = V_{кр} [0,25 - 1,5 (T_{кр}/T)^2]$ (для толуола при 403 К $B_{11} = -9,9 \cdot 10^{-4}$ м³, для *n*-гептана $B_{11} = -1,127 \cdot 10^{-4}$ м³, для хлороформа $B_{11} = -8,5 \cdot 10^{-4}$ м³).

Задание. Проанализировать полученные значения параметра термодинамического взаимодействия χ полимера с различными растворителями и оценить качество растворения в них полистирола. Полученные выводы сопоставить с известными из литературы данными о растворимости полимеров.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какова сущность обращенной газовой хроматографии и чем она отличается от обычной хроматографии?
2. Как определяют фазовые переходы в полимерах методом обращенной газовой хроматографии?
3. Начертите и объясните предполагаемый вид кривой зависимости удерживаемого объема сорбата от обратной температуры для аморфного полимера.
4. Что характеризует параметр термодинамического взаимодействия Флори — Хаггинса?
5. В чем сущность метода определения термодинамических характеристик взаимодействия полимера с растворителем методом обращенной газовой хроматографии?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Берёзкин В. Г., Алишоев В. Р., Немировская И. Б. Газовая хроматография в химии полимеров. М.: Наука, 1972. С. 253—281.

Нестеров А. Е., Липатов Ю. С. Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров. Киев: Наукова думка, 1976. 128 с.

Липатов Ю. С. Коллоидная химия полимеров. Киев: Наукова думка, 1984. С. 238—243.

Справочник по физической химии полимеров. Свойства растворов и смесей полимеров/Под ред. А. Е. Нестерова. Киев: Наукова думка, 1984. Т. 1. 374 с.

Учебное издание

АВВАКУМОВА Нина Ивановна
БУДАРИНА Лариса Андреевна
ДИВГУН Софья Михайловна
ЗАЙКИН Александр Евгеньевич
КУЗНЕЦОВ Евгений Васильевич
КУРЕНКОВ Валерий Федорович

Практикум по химии и физике полимеров

Редактор *А. А. Рогайлина*
Художественный редактор *К. К. Федоров*
Технический редактор *С. Ю. Титова*
Корректор *Н. А. Иванова*

ИБ № 2504

Сдано в набор 20.06.89. Подписано в печать 02.11.89.
Формат 60×88^{1/16}. Бум. офсетная № 2.
Гарнитура Литературная. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 18,62. Усл. кр.-отт. 18,62. Уч.-изд. л. 19,01.
Тираж 8400 экз. Заказ 1189. Цена 95 к.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия»,
107076, Москва, Стромьнка, 21, кор. 2.

Московская типография № 11 при Государственном
комитете СССР по печати.
113105, Москва, Нагатинская ул., д. 1.

ВНИМАНИЮ СПЕЦИАЛИСТОВ!

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ» ГОТОВИТ К ВЫПУСКУ
В 1991 ГОДУ:

Басов Н. И., Казанков Ю. В., Брагинский В. А. **Расчет и конструирование формующего инструмента для изготовления изделий из полимерных материалов:** Учебник для вузов — М.: Химия, 1991 (IV кв.). — 20 л. — ISBN 5—7245—0665—3 (в пер.): 1 р. 00 к.

В учебнике даны сведения об устройстве, изготовлении и эксплуатации формующего инструмента для производства изделий из полимерных материалов. Приведенные конструктивно-технологические расчеты инструмента и правила его конструирования основаны на современных представлениях о процессах, протекающих в формующем инструменте, и о влиянии его конструкции на качество получаемых изделий.

Для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности «Машины и технология переработки полимерных материалов в изделия и детали».

Помогайло А. Д., Уфлянд И. Е. **Макромолекулярные металлохелаты.** — М.: Химия, 1991 г. (III кв.). — 25 л. — ISBN 5—7245—0500—2 (в пер.): 5 р. 30 к.

Монография (не имеющая аналогов в мировой научной литературе) посвящена основным достижениям и проблемам химии макромолекулярных металлохелатов. Рассмотрены методы получения, типы, свойства, строение хелатирующих полилигандов и макромолекулярных металлохелатов. Особое внимание уделено металлохелатам с биополимерными лигандами, влиянию природы металла и полимерной цепи на состав и структуру образующихся комплексов. Впервые описаны технологические аспекты получения полимерных металлохелатов.

Для научных и инженерно-технических работников, специализирующихся в области полимерной и координационной химии, катализа, бионеорганической химии.

Ерусалимский Б. Л. **Полимеризация в системах ионного типа.** — Л.: Химия, 1991 (IV кв.). — 20 л. — ISBN 5—7245—0642—4 (в пер.): 4 р. 30 к.

В книге описан механизм образования макромолекул под действием агентов ионной и близкой к ней природы. Главное внимание уделено факторам, определяющим реакционную способность и стереоспецифичность растущих полимерных цепей, а также условиям, ограничивающим роль побочных реакций.

Предназначена для научных и инженерно-технических работников, занимающихся вопросами синтеза полимеров и теорией катализа. Может быть полезна преподавателям, аспирантам и студентам вузов, специализирующимся в области химии и физики полимеров.

Липатов Ю. С. **Физико-химические основы наполнения полимеров.** — М.: Химия, 1991 г. (III кв.) — 19 л. — ISBN 5—7245—0453—7 (в пер.): 4 р. 30 к.

Рассматриваются основные физико-химические процессы наполнения полимеров, способствующие созданию у конечного продукта комплекса ценных свойств. Описываются явления адгезии, образования граничных и межфазных слоев. Устанавливается связь структуры наполненных полимеров с их физико-механическими и эксплуатационными свойствами. Рассматриваются новые принципы создания полимеров путем наполнения полимерными наполнителями и с использованием гибридных связующих и матриц.

Для научных и инженерно-технических работников, занятых в области химии, физики и механики полимеров, материаловедения, получения и переработки полимерных материалов. Может быть полезна студентам химико-технологических институтов, специализирующимся по пластмассам, лакокрасочным покрытиям, синтетическим каучукам и резинам.

Малкин А. Я., Бегишев В. П. **Химическое формирование полимеров.** — М.: Химия, 1991 (II кв.). — 19 л. — ISBN 5—7245—0233—X (в пер.): 1 р. 30 к.

В книге рассмотрены химические, кинетические, теплофизические и технологические аспекты изготовления изделий из полимеров методом химического формования, при котором в едином технологическом процессе совмещен синтез полимера из мономеров или олигомеров с фиксацией заданной формы образующегося изделия. Приведено количественное описание процессов и даны рекомендации для их промышленного использования. Описаны конкретные технологические процессы получения изделий из термо- и реактопластов.

Для инженерно-технических и научных работников, занимающихся получением и переработкой полимеров, а также проектированием нового технологического оборудования. Может быть полезна аспирантам и студентам химико-технологических вузов.

Предварительные заказы на интересующие Вас издания будут принимать все книжные магазины, занимающиеся распространением научно-технической литературы.