

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Н. Р. Прокопчук, О. М. Касперович

ХИМИЯ И ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

Рекомендовано
учебно-методическим объединением высших учебных заведений
Республики Беларусь по химико-технологическому образованию
в качестве учебно-методического пособия для студентов высших
учебных заведений, обучающихся по специальности 1-48 01 02
«Химическая технология органических веществ,
материалов и изделий»

Минск 2010

УДК 678.01 (076.5)
ББК 35.71я73
П 80

Рецензенты:
кафедра высокомолекулярных соединений БГУ;
доктор технических наук, профессор, зав. отделом
технологии полимерных композиционных
материалов и изделий Института механики металло-полимерных
систем НАН Беларуси *С. С. Песецкий*

Прокопчук, Н. Р.

П 80 Химия и физика полимеров. Лабораторный практикум :
учеб.-метод. пособие для студентов, обучающихся по специаль-
ности 1-48 01 02 «Химическая технология органических ве-
ществ, материалов и изделий» / Н. Р. Прокопчук, О. М. Ка-
сперович. – Минск : БГТУ, 2010. – 98 с.
ISBN 978-985-434-975-6.

В лабораторном практикуме даны теоретические основы выполняемых лабораторных работ, приведены методики их выполнения. Описаны устройство лабораторных установок, порядок выполнения лабораторных работ, обработки и анализа полученных результатов. После каждой темы даны контрольные вопросы для закрепления полученных знаний и навыков.

УДК 678.01 (076.5)
ББК 35.71я73

ISBN 978-985-434-975-6 ©УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2010
© Прокопчук Н. Р., Касперович О. М., 2010

ВВЕДЕНИЕ

Современная промышленность, занятая переработкой пластических масс, создана на базе новейших достижений химии и технологии высокомолекулярных соединений и отличается осуществлением тонких химических процессов в масштабах производства. Все это требует от будущего инженера, специализирующегося в области технологии переработки полимерных материалов, глубоких теоретических знаний, понимания существа процессов и хорошего практического освоения методов получения и контроля качества высокомолекулярных соединений.

Для развития у студентов навыков самостоятельной работы в практикуме приведены общие сведения и методические указания, необходимые при выполнении практических работ по курсу «Химия и физика полимеров». Тщательное изучение этого материала и умение применять на практике соответствующие приемы исследования высокомолекулярных соединений должны обеспечить возможность выполнения не только всех работ, приведенных в лабораторном практикуме, но и индивидуальных заданий (учебно-исследовательская работа студентов, курсовые и дипломные работы), без которых немислима подготовка специалистов, отвечающих современным требованиям.

Приведенные лабораторные работы должны практически ознакомить студентов со всеми возможными методами получения полимеров, с особенностями протекающих при этом физико-химических процессов, с элементами качественного и количественного анализа полимеров.

Полученные знания позволят понять зависимость свойств полимеров от их физической и химической структуры, предвидеть и устранить те изменения, которые могут происходить с полимерными материалами в различных технологических операциях. А также помогут квалифицированно решать вопросы, связанные с улучшением внешнего вида и повышением качества выпускаемой продукции, экономией применяемых материалов и защитой окружающей среды от загрязнений.

ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

Общие правила работы в химической лаборатории

1. К работе в лаборатории допускаются только лица, прошедшие инструктаж и знающие правила техники безопасности.

2. Химическая лаборатория должна быть обеспечена вентиляционным устройством (вытяжные шкафы).

3. В лаборатории обязательно должны находиться: огнетушитель, асбестовое одеяло, ящик с сухим песком и совком. Каждый работающий в лаборатории должен знать местонахождение средств пожаротушения и номер телефона, по которому следует сообщить о пожаре в случае его возникновения.

Курение в химических лабораториях запрещено.

4. В каждой лаборатории должен иметься специальный шкаф-аптечка.

5. По окончании работы в лаборатории необходимо выключить подачу воды, сжатого воздуха, а также применяющиеся электроприборы.

Правила работы со стеклянной химической посудой

1. Во избежание травмирования рук при резании стеклянных трубок, сборке и разборке стеклянных приборов следует соблюдать меры предосторожности;

а) при резании стеклянных трубок следует предварительно нарезать их напильником и переломить в месте надреза, защитив руки полотенцем;

б) вставляя стеклянную трубку в резиновую пробку или надевая резиновую трубку на стеклянную посуду, необходимо защитить руки полотенцем во избежание ранения от поломки стекла, концы трубки рекомендуется смочить водой, глицерином.

2. Перенося сосуд с горячей жидкостью, следует пользоваться полотенцем и держать сосуд обеими руками.

3. Работа на установке из стекла в условиях, когда имеется вероятность аварии и разрыва сосуда (давление, вакуум, перегрев и т. д.), должна проводиться в вытяжном шкафу при закрытых дверцах. При вакуумном фильтровании горячих жидкостей колбу следует обернуть полотенцем.

Правила работы с кислотами и щелочами

1. Кислоты и щелочи, попадая на кожу, вызывают ожоги. Особую опасность представляет поражение глаз, поэтому при работе с кислотами

и щелочами необходимо пользоваться защитными очками и резиновыми перчатками.

2. Для приготовления растворов кислоты ее следует приливать в воду при непрерывном перемешивании. Запрещается приливать воду в кислоту.

3. Растворять щелочи следует медленно, прибавляя к воде небольшие кусочки при непрерывном перемешивании. Куски щелочи брать шпателем или ложкой.

4. Отработанные кислоты и щелочи следует собирать отдельно в специальные емкости. В раковину не сливать!

5. Пролитые кислоты и щелочи необходимо засыпать песком, нейтрализовать и лишь после этого проводить уборку.

6. Растворы кислот и щелочей воспрещается набирать в пипетки ртом – для этого служит резиновая груша.

7. Хромовая смесь (хромпик) вызывает сильные ожоги, поэтому при мытье посуды необходимо остерегаться попадания смеси на кожу, одежду и обувь.

Правила работы с огне- и взрывоопасными веществами

1. Все работы с легковоспламеняющимися и горючими веществами должны проводиться в вытяжном шкафу при работающей вентиляции.

2. Перегонять и нагревать огнеопасные вещества (ацетон, стирол, эфиры, спирты и т. п.) следует в круглодонных колбах на банях, заполненных водой или маслом. Запрещается нагревание сосудов с находящимися в них огнеопасными жидкостями непосредственно на открытом огне.

3. Запрещается выливать горючие жидкости в канализацию. Отработанные горючие жидкости следует собирать в специальные закрытые емкости, находящиеся в вытяжном шкафу.

4. Если случайно пролита огнеопасная жидкость, необходимо немедленно выключить все газовые горелки, нагревательные приборы и рубильник электросети, пролитую жидкость засыпать песком и убрать.

5. В лаборатории часто приходится работать с перекисями. Перекиси являются неустойчивыми веществами, многие из них способны разлагаться со взрывом. Взрыв перекисей может быть вызван сотрясением, трением, нагреванием. При работе с перекисями необходимо строго выполнять определенные правила и применять средства защиты (щиток на лицо, толстые резиновые перчатки, защитный экран из оргстекла).

6. Пары многих веществ оказывают вредное действие на человеческий организм. Из них следует особо отметить пары брома, ртути, а

также метилового спирта, бензола, дихлорэтана и других ароматических углеводородов.

Особенно опасны пары ртути. Пролитую ртуть (даже в минимальных количествах) необходимо сразу же убрать при помощи стеклянной ловушки с резиновой грушей. Место, где была пролита ртуть, обрабатывают 3%-ным раствором перманганата калия или 20%-ным водным раствором хлористого железа.

Правила работы со сжатыми газами и электроприборами

Баллоны со сжатыми, сжиженными и растворенными газами широко используются в химических лабораториях. Их следует устанавливать в вертикальном положении в стойке и прочно прикреплять к рабочему столу с помощью хомутов. При этом штуцер и редуктор направляют в сторону, где нет людей. Баллоны устанавливаются вдали от источника тепла и в местах, закрытых от попадания прямых солнечных лучей. Кислородные баллоны устанавливают в местах, исключающих попадание на них масла, жира и промасленных тряпок. Газ из баллона расходуется только через редуктор. Открывать и закрывать вентили баллонов нужно плавно и медленно. Сначала открывается вентиль, а затем – редукторный клапан. При закрывании порядок обратный.

При работе с электрооборудованием и электроприборами возможны случаи поражения людей электрическим током и возникновения пожара или взрыва, причинами которых могут быть работы при неисправном электрооборудовании. Во избежание этого необходимо соблюдать следующие правила:

- 1) работа в лаборатории должна проводиться только при исправном электрооборудовании;
- 2) запрещается переносить включенные приборы;
- 3) в случае перерыва в подаче тока все электроприборы должны быть выключены;
- 4) в помещениях, где проводятся работы с горючими веществами, допускается применение электронагревательных приборов только с закрытым обогревом.

Первая помощь пострадавшим

При несчастных случаях в химических лабораториях необходимо принять следующие меры.

1. При отравлении пострадавшего необходимо быстро вывести из загазованной атмосферы на свежий воздух. При потере сознания сделать искусственное дыхание.

2. При термических ожогах обожженное место смочить этиловым спиртом или раствором марганцово-кислого калия либо наложить повязку с мазью от ожогов.

3. При химических ожогах нужно удалить с кожи химическое вещество, а затем пораженный участок тела обработать этиловым спиртом.

4. При ожогах кислотами или щелочами нужно быстро промыть обожженное место сильной струей воды, а затем обработать его нейтрализующими средствами. При ожогах глаз следует промыть их большим количеством воды.

5. При поражении электрическим током, если пострадавший остался под ним, следует выключить ток. Если нет возможности отключить ток, то оказывающий помощь должен изолировать свои руки и отделить пострадавшего от токоведущих частей. Нельзя прикасаться к человеку, находящемуся под током, голыми руками. Если пораженный электротоком потерял сознание, ему следует сделать искусственное дыхание.

1. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ ПО ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОМУ МЕХАНИЗМУ

Высокомолекулярные соединения (ВМС) – это химические вещества, молекулы которых состоят из огромного числа как отдельных атомов, так и небольших групп атомов, связанных валентными связями в длинные цепи.

Группа атомов, с помощью которой можно описать строение полимера, называется *составным звеном*. Составное звено, которое многократно повторяется, называют *повторяющимся составным звеном*, а группы на концах цепи – *концевыми группами*. Молекула полимера, состоящая из повторяющихся составных звеньев и концевых групп, называется *макромолекулой*.

Вещества, из которых образуется полимер, называют *мономерами* (*моно* – один). Полимеры, полученные из одного мономера, называются *гомополимерами*, а из двух или более – *сополимерами*.

Число составных повторяющихся звеньев, входящих в макромолекулу, называют *степенью полимеризации*. Молекулы с небольшой степенью полимеризации (от 10 до 100) называются *олигомерами*. Они имеют молекулярную массу от 500 до 5000 и занимают по свойствам промежуточное положение между низкомолекулярными соединениями и полимерами.

Степень полимеризации полимеров больше ста, максимальное количество звеньев при этом теоретически не ограничено. Однако для большинства полимеров реальная величина находится в интервале от 1000 до 100 000. Молекулярная масса таких молекул лежит в пределах 10^4 – 10^6 , и их называют *высокополимерами*.

Реакции синтеза ВМС по способу формирования цепи макромолекулы можно разделить на две группы: цепные и ступенчатые.

Цепными называются такие реакции, в которых молекулы мономера присоединяются к активному центру, образующемуся на конце растущей цепи и сохраняющемуся в течение всего процесса. К цепным реакциям относят полимеризационные процессы, в которые вступают мономеры, содержащие кратные связи или неустойчивые циклы. По химической природе активных центров, участвующих в образовании молекулярных цепей, различают *радикальную* полимеризацию, где функцию активных центров выполняют свободные радикалы, и *ионную* полимеризацию, протекающую через стадию образования ионов. В зависимости от знака образующегося иона различают *катионную* и *анионную* полимеризации.

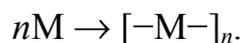
Ступенчатыми называются такие реакции, в которых молекулы мономеров присоединяются в результате взаимодействия функциональных групп, образуя устойчивые промежуточные продукты, способные к дальнейшему присоединению, т. к. на концах они содержат те же реакционноспособные функциональные группы. По ступенчатому механизму протекают реакции *ступенчатой полимеризации* (полиприсоединения) и *поликонденсации*.

По числу мономеров, участвующих в полимеризации, различают гомополимеризацию (один мономер) и сополимеризацию (два или более мономеров). Процесс сополимеризации может протекать по радикальному и ионному механизму. Закономерности сополимеризации значительно сложнее, чем гомополимеризации, т. к. практически нельзя найти два мономера, которые обладали бы одинаковой реакционной способностью по отношению к инициаторам или катализаторам полимеризации.

Основные закономерности реакций цепной полимеризации

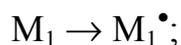
Полимеризацией называется процесс соединения большого числа молекул мономера, протекающий за счет разрыва кратных связей или неустойчивых циклов и не сопровождающийся выделением низкомолекулярных веществ.

В общем виде реакцию полимеризации можно представить схемой

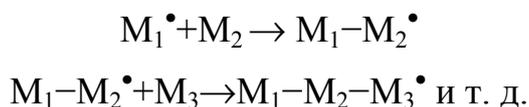


Согласно теории цепных реакций, созданной Н. Н. Семеновым, полимеризация состоит из трех основных стадий:

1) *иницирование молекул мономера*. Она заключается в превращении какой-то части молекул мономера в активные центры:

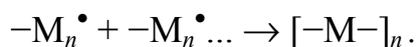


2) *рост цепи*. Происходит быстрое присоединение молекул мономера к активным центрам, причем после каждого акта присоединения снова возникает активный центр:



Последовательность элементарных реакций в таком процессе называют *кинетической цепью*. Длина кинетической цепи равна числу последовательных актов присоединения молекул мономера к одному активному центру;

3) *обрыв цепи*. На этой стадии происходит прекращение роста цепи и образуется материальная цепь, не способная к дальнейшему присоединению молекул мономера:



Основными закономерностями цепной полимеризации являются:

- необратимость процесса;
- в полимеризацию вступают мономеры винилового ($CH_2=CHX$) и диенового ряда ($CH_2=CH-CH=CH_2$), а также соединения, в молекулах которых двойная связь находится между углеродным и любым другим атомом ($H_2C=O$);
- между элементарными звеньями образуются σ -связи;
- химический состав элементарного звена идентичен молекуле мономера;
- различная длина образующихся макромолекул, т. е. *полидисперсность*;
- в полимеризацию могут вступать одинаковые молекулы мономера, такую полимеризацию называют *гомополимеризацией*. Если в реакцию вступают две и более различных молекул мономера, то полимеризацию называют *гетерополимеризацией* (или *сополимеризацией*).

Радикальная полимеризация

Радикальная полимеризация – один из распространенных способов синтеза полимеров. К числу мономеров, вступающих в радикальную сополимеризацию, относятся: этилен, винилхлорид, винилиденхлорид, винилацетат, тетрафторэтилен, акрилонитрил, метакрилонитрил, метилакрилат, стирол, бутадиен, хлоропрен и другие мономеры.

Радикальная полимеризация включает несколько элементарных химических стадий:

- инициирование;
- рост цепи;
- обрыв цепи;
- ограничение роста цепи (передача цепи).

Инициирование состоит в создании в реакционной системе активных центров – *свободных* радикалов, способных начинать рост молекулярной цепи.

Этот процесс протекает сравнительно медленно и требует затрат значительного количества энергии. Время, необходимое для зарождения цепи, называется индукционным периодом.

Способы инициирования радикальной полимеризации. Свободные радикалы в полимеризующейся системе могут образовываться различными способами: под влиянием температуры, света, радиационного излучения, а также при введении инициаторов полимеризации. В зависимости от способа образования свободных радикалов различают термическую, фотохимическую, радиационную и инициированную (химическую) полимеризацию.

При *термическом* инициировании свободные радикалы образуются из мономеров под действием высокой температуры (70–100°C). Однако в чистом виде термическая полимеризация наблюдается крайне редко, т. к. ничтожные примеси кислорода и некоторых других веществ могут играть роль инициаторов или ингибиторов и исказить «чисто термический» характер реакции. В настоящее время доказано наличие чисто термической полимеризации только для стирола и метилметакрилата, образующих стабилизированный бирадикал в результате разрыва связей при столкновении двух молекул мономера. В остальных случаях образование бирадикала маловероятно, т. к. подобные бирадикалы быстро циклизуются или вступают в другие внутримолекулярные реакции.

Фотохимическое инициирование радикальной полимеризации основано на образовании свободных радикалов при поглощении квантов определенной длины волны молекулами мономера либо специально введенными фотоинициаторами и фотосенсибилизаторами. Возбужденная таким образом молекула мономера взаимодействует при соударении со второй молекулой с расщеплением на свободные радикалы.

Фотоинициаторами могут быть пероксиды, карбонилсодержащие соединения, азонитрилы и др. Под действием УФ-облучения они образуют те же свободные радикалы, что и при их термическом разложении.

Радиационная полимеризация протекает при действии на мономер α -, β -, γ -излучений. Энергия активации фото- и радиационного инициирования близка к нулю.

Термическое, фото- и радиационное инициирование на практике применяются редко, т. к. не обеспечивают нужной скорости полимеризации либо сопровождаются протеканием побочных процессов (деструкцией, образованием циклических соединений или разветвленных цепей).

В промышленности наиболее широко применяется метод *химического инициирования*, при котором в систему вводятся свободные радикалы извне или в виде соединений (инициаторов), способных в условиях реакции легко распадаться на свободные радикалы. При введении в реакционную смесь свободных радикалов извне полимеризация начинается сразу со стадии роста цепи, минуя стадию образования

активных центров. При введении в реакционную среду инициаторов образование активного центра идет в две стадии, которые можно представить схемами:

1) распад молекулы инициатора на радикалы $J \rightarrow J^\bullet$;

2) возбуждение молекулы мономера, превращение его в свободный радикал $J^\bullet + \text{CH}_2=\text{CHX} \rightarrow \text{JCH}_2-\text{C}^\bullet\text{HX}$.

Радикалы, образовавшиеся при распаде инициатора, не все взаимодействуют с молекулами мономера и иницируют реакцию. Часть из них, сталкиваясь друг с другом, дезактивируется. Отношение количества радикалов, присоединившихся к молекулам мономера, к общему количеству образовавшихся радикалов называется эффективностью иницирования.

К инициаторам относятся неорганические и органические пероксиды, гидропероксиды, азо- и диазосоединения, окислительно-восстановительные системы. В их молекулах содержатся неустойчивые химические связи (O–O, N–N, N–O и др.), которые для разрыва требуют гораздо меньше затрат энергии, чем на образование свободного радикала при непосредственной активации молекулы мономера. Поэтому введение инициатора резко повышает скорость образования активных центров, а соответственно и суммарную скорость полимеризации при небольшой энергии активации (125–146 кДж/моль). Наиболее широкое применение в качестве инициаторов находят пероксиды и гидропероксиды, распадающиеся в условиях реакции по связи –O–O–. Например, пероксид водорода распадается в условиях реакции (50°C) по схеме

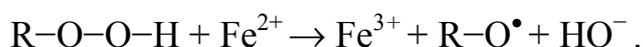


Пероксид бензоила распадается с образованием радикалов $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^\bullet$, которые могут частично распадаться с отщеплением CO_2 .

При применении в качестве инициаторов азо- и диазосоединений (наиболее распространенными являются динитрил азоизомасляной кислоты и диазоаминобензол) выделяется N_2 и образуется соответствующий радикал.

При радикальной полимеризации часто используют *окислительно-восстановительное иницирование*. В этом случае в систему вместе с инициатором вводят восстановитель (промотор). В качестве восстановителей применяют соли двухвалентного железа и других металлов, сульфиты, тоисульфаты, ароматические амины.

В результате окислительно-восстановительной реакции образуются свободные радикалы, иницирующие полимеризацию:



Энергия активации разложения инициатора в присутствии восстановителя очень низкая, она составляет 50–80 кДж/моль (вместо 146 кДж/моль при термическом разложении). Это позволяет проводить полимеризацию с достаточно высокой скоростью при более низких температурах и исключить протекание побочных реакций.

Рост цепи. Реакция роста цепи состоит в последовательном присоединении мономера к свободному радикалу и превращении растущей цепи после каждого акта присоединения снова в свободный радикал. Это объясняется тем, что в результате реакции взаимодействия свободного радикала с молекулой мономера происходит гомолитический разрыв π -связи в молекуле мономера и образуется новая σ -связь между мономерными звеньями, а неспаренный электрон локализуется на концевом атоме углерода присоединившегося мономера, поэтому такая растущая цепь сама становится радикалом и реакционная способность ее не изменяется.

Энергия активации реакции роста цепи меньше энергии активации разложения инициатора и составляет 20–40 кДж/моль. Поэтому рост цепи протекает с большой скоростью, что способствует быстрому увеличению молекулярной массы макрорадикала.

Обрыв цепи. Конец роста цепи связан с исчезновением неспаренного электрона у последнего звена. Различают *кинетический обрыв*, приводящий к гибели активных центров, и *реакции ограничения роста цепи*, когда активные центры полностью не исчезают.

Кинетический обрыв, как правило, является результатом взаимодействия двух радикалов при их столкновении и осуществляется реакцией рекомбинации, реакцией диспропорционирования, на остатках неизрасходованного инициатора и с помощью ингибиторов.

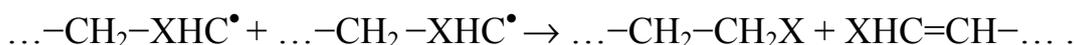
Рекомбинация заключается во взаимном насыщении двух одинаковых или различных макрорадикалов:



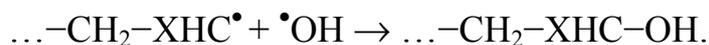
Энергия активации реакции рекомбинации близка к нулю и может произойти на любой стадии роста цепи, что приводит к образованию молекул разной молекулярной массы (полидисперсности). В результате реакций рекомбинации образуются молекулы большой молекулярной массы, но при этом нарушается регулярность цепи.

Диспропорционирование осуществляется за счет передачи протона от одного макрорадикала к другому при их столкновении. Энергия активации этой реакции несколько больше, чем при рекомбинации и составляет 10–20 кДж/моль. В результате образуются две макромолекулы,

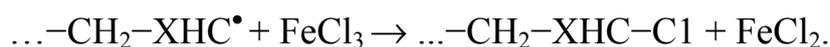
одна из которых имеет на конце кратную связь, но при этом не нарушается регулярность цепи:



Обрыв цепи может произойти при столкновении макрорадикала с остатками непрореагировавшего инициатора:



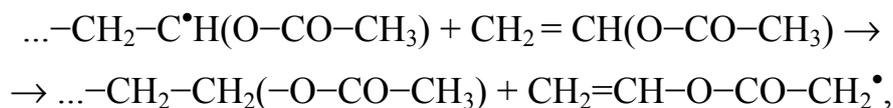
Для получения полимеров более регулярной структуры и желаемой молекулярной массы часто используют ингибиторы. *Ингибиторы* – это вещества, молекулы которых насыщают свободные радикалы, а сами превращаются в малоактивные радикалы, не способные в дальнейшем инициировать полимеризацию. Ингибиторами могут быть многоатомные фенолы (гидрохинон, пирокатехин), ароматические амины и нитросоединения, молекулярный кислород, сера, йод, соединения металлов с переменной валентностью. Например, ингибирование солями металлов с переменной валентностью сводится к передаче электрона:

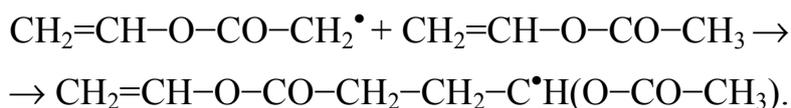


Ингибиторы также широко используются для предотвращения преждевременной полимеризации мономеров при их хранении и транспортировании.

Ограничение роста цепи осуществляется с помощью реакций передачи цепи. Их сущность состоит в том, что растущий макрорадикал отрывает атом или группу атомов от каких-либо молекул, присутствующих в реакционной системе (передатчиков цепи). В результате макрорадикалы превращаются в валентно-насыщенные молекулы, а из молекул передатчиков образуются радикалы, способные начать рост новой кинетической цепи. Реакции передачи цепи могут осуществляться различными способами:

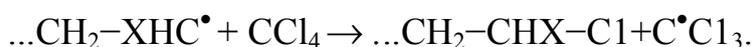
1. *Передача цепи через молекулу полимеризующегося мономера.* Макрорадикал, вместо того, чтобы присоединиться по месту двойной связи молекулы мономера, отрывает от него атом с неспаренным электроном, насыщая свою свободную валентность, и превращает молекулу мономера в активный центр (мономерный радикал). Последний может реагировать с другой молекулой мономера, начиная рост новой кинетической цепи:



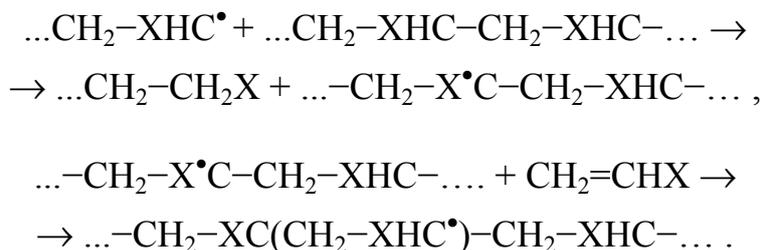


2. *Передача цепи через молекулу растворителя.* Взаимодействие растущего радикала с молекулой растворителя приводит к прекращению роста цепи, т. е. снижает молекулярную массу образующегося полимера. Это явление широко используется при синтезе полимеров для регулирования молекулярной массы. Вещества, через которые осуществляется передача цепи и регулируется средняя молекулярная масса полимера, называются *регуляторами*. В качестве регуляторов применяют четыреххлористый углерод, тиолы, тиогликолевую кислоту и др.

Например:



3. *Передача цепи через полимерные молекулы.* Передача цепи может осуществляться через полимерные молекулы, успевшие уже образоваться в реакционной системе. Растущий радикал насыщает свою валентность путем отрыва протона от полимерной молекулы, превращая ее в полимерный радикал, который присоединяет молекулы мономера, образуя в итоге разветвленную макромолекулу. Например:



Таким образом, передача цепи через полимер служит одним из источников возникновения разветвлений в полимерных цепях.

Ионная полимеризация

Ионная полимеризация протекает через те же стадии, что и радикальная полимеризация: активация молекул мономера, рост и обрыв цепи.

Активация молекул мономера осуществляется под влиянием катализаторов, имеющих ионную природу. Активация часто проходит при низких температурах (от -50 до -70°C) и требует значительно меньшего энергетического воздействия, чем активация мономеров при радикальной полимеризации.

Активные центры при ионной полимеризации обычно имеют структуру ионных пар, состоящих из карбокатиона или карбаниона и

противоиона, образуемого катализатором. Реакционная способность активных центров при ионной полимеризации в отличие от радикальной полимеризации в большей степени зависит от свойств реакционной среды. Меняя характер катализатора и среду, в которой осуществляется реакция, в ряде случаев удается регулировать процесс и получать полимеры с заданными свойствами.

Зависимость молекулярной массы полимера от температуры та же, что и при радикальной полимеризации: с возрастанием температуры молекулярная масса снижается.

Скорость ионной полимеризации зависит от концентрации катализатора. По мере увеличения концентрации катализатора скорость процесса линейно возрастает. Но в противоположность инициаторам он не входит в состав полимера.

Катионная (карбониевая) полимеризация

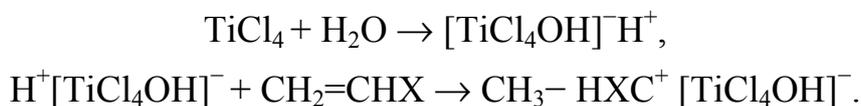
Активным центром растущей цепи при катионной полимеризации является *карбокатион* или *ион карбония*.

В катионную полимеризацию легко вступают мономеры винилового и алкадиенового ряда, содержащие электронодонорные заместители: пропилен, изобутилен, стирол, α -метилстирол, виниловые эфиры, изопрен и др. Вызывают катионную полимеризацию катализаторы кислотного характера, являющиеся электроноакцепторными соединениями. Это протонные кислоты (H_2SO_4 , H_3PO_4 , $HClO_4$, HCl , HBr и др.) и галогениды металлов (катализаторы Фриделя – Крафтса): BF_3 , $AlCl_3$, $SnCl_4$, $TiCl_4$, $ZnCl_2$ и др.

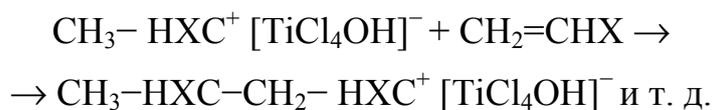
Катализаторы Фриделя – Крафтса используют при низких температурах для получения продуктов высокой молекулярной массы. Эти катализаторы требуют присутствия сокатализатора, который действует как донор протона.

Сокатализаторами могут быть вещества, легко отдающие протоны (вода, галогеноводороды, спирты и др.).

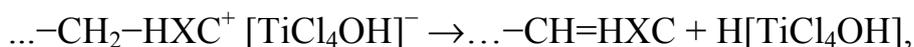
Образование активного центра протекает по схеме



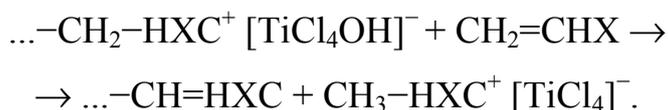
Рост цепи происходит путем последовательного присоединения молекул мономера к карбокатиону с передачей положительного заряда на конец цепи



Обрыв цепи происходит либо в результате передачи цепи от растущего иона карбония противоиону с регенерацией каталитического комплекса:



либо за счет переноса протона от растущего карбокатиона к молекуле мономера или к молекуле растворителя:



Скорость катионной полимеризации и молекулярная масса полимера зависят от типа реакционной системы (природы катализатора, растворителя, мономера). Высокие значения скорости достигаются при малых концентрациях катализатора (10^{-3} – 10^{-5} моль/моль мономера) и низкой температуре. Большое влияние оказывает полярность среды, в которой происходит полимеризация. Увеличение полярности среды увеличивает скорость инициирования и уменьшает скорость обрыва цепи, что приводит к росту молекулярной массы полимера.

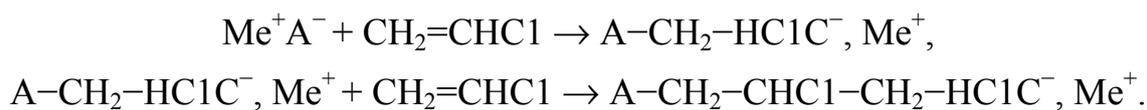
Анионная (карбанионная) полимеризация

Эта полимеризация протекает через стадию образования *карбаниона*. В анионную полимеризацию вступают мономеры винилового и алкадиенового ряда, содержащие электроноакцепторные заместители: винилхлорид, акрилонитрил, акриловые и метакриловые эфиры, хлоропрен, бутадиев, стирол и др. Мономеры с электронодонорными заместителями полимеризуются этим методом значительно труднее или вообще не полимеризуются (например, простые эфиры олефинов).

Для инициирования анионной полимеризации применяют основные катализаторы, являющиеся электронодонорными соединениями: щелочные металлы (Li, Na, K, Rb, Cs) и их алкилы (R–Me); алкоголяты (R–O–Me); гидриды металлов (LiH, NaH); амиды (KNH₂, NaNH₂); основания (NaOH, KOH).

Реакция *инициирования* состоит в присоединении к мономеру отрицательно заряженного иона катализатора с образованием *карбаниона*. Положительно заряженный ион катализатора становится противоионом и образует ионную пару, которая сохраняется в реакции роста цепи.

Рост цепи происходит путем последовательного присоединения молекул мономера к карбаниону с образованием отрицательного заряда на конце цепи:



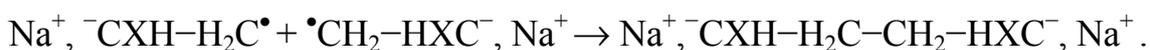
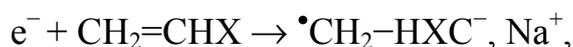
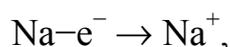
Обрыв цепи при анионной полимеризации происходит в результате присоединения протона к растущей цепи полимера:



Растущая цепь может оторвать протон от растворителя, способного отдавать протон (жидкий аммиак, спирты, толуол и др.), или от молекулы мономера.

Активные анионные центры более устойчивы, чем катионные, поэтому при анионной полимеризации удается получить продукты более высокой молекулярной массы.

Следует отметить, что во многих случаях процессы анионной полимеризации протекают без обрыва кинетической цепи с образованием «живущих» полимеров. Например, при использовании щелочных металлов в качестве катализаторов анионной полимеризации за счет переноса электрона к молекуле мономера образуются анион-радикалы, которые быстро рекомбинируются, давая чрезвычайно устойчивые дианионы. Таким образом, реакционноспособными оказываются оба конца растущей цепи:



Следующие молекулы мономера присоединяются по обоим концам дианиона, пока не завершится процесс. Активность таких полимеров может сохраняться длительное время, при добавлении новой порции мономера полимеризация продолжается и молекулярная масса возрастает (образуются живые цепи). Безобрывность такой полимеризации объясняется высокой способностью дианиона, обладающего в то же время высокой активностью и способностью инициировать полимеризацию.

Полимеризацию на «живых» цепях используют для получения сополимеров.

Ионно-координационная полимеризация

Ионно-координационная полимеризация или стереоспецифическая часто относится к ионному типу, т. к. возбуждается катализаторами, которые представляют собой комплексы металлоорганических

соединений с солями переходных металлов (катализаторы Циглера – Натта). Чаще всего в промышленности используются алюминийалкилы (триэтилалюминия) с галогенидами титана (TiCl_4). Эти катализаторы позволяют упростить и облегчить технологию получения многих полимеров.

На этих катализаторах образуются полимеры стереорегулярной структуры, поэтому их часто называют *стереоспецифическими катализаторами*, а полимеризацию – *стереоспецифической*.

Механизм стереоспецифической полимеризации ионно-координационный и включает несколько стадий: 1) диффузия мономера к поверхности катализатора, содержащего активный центр; 2) адсорбция и ориентация мономера на поверхности катализатора (образование координационного комплекса); 3) соединение мономерного звена, вошедшего в комплекс, с активным центром, сопровождающееся переходом активного центра на вновь присоединившееся звено; 4) отделение от катализатора полимеризованных звеньев. Большое практическое значение при этом имеет стадия образования координационного комплекса, состоящего из молекулы мономера и катализатора на основе переходных металлов.

Варьирование компонентов катализатора позволяет получать строго избирательные каталитические комплексы по отношению к мономерам, а также высокую стереоспецифичность присоединения мономера к растущей цепи.

Способы проведения полимеризации

Цепная полимеризация может осуществляться различными способами. На практике наиболее широкое распространение получили: полимеризация в массе (блочная полимеризация), полимеризация в растворе, гетерофазная полимеризация и полимеризация в твердой фазе.

Полимеризация *в массе*, или блочная полимеризация, проводится в жидких мономерах в присутствии растворенных в них инициаторов или катализаторов. По мере полимеризации вязкость системы постепенно увеличивается и при полном превращении мономера в полимер образуется сплошная масса (блок) твердого полимера. Такую полимеризацию можно осуществлять по периодическому и непрерывному способу. В первом случае полимер образуется в формах, помещенных в обогреваемые камеры. В зависимости от используемой формы готовое изделие может иметь вид пластины, трубы, стержня и т. д. Непрерывная полимеризация по блочному способу проводится с использованием каскада аппаратов. Мономер, проходя через аппараты, попадает в

зоны с различной температурой, повышающейся в направлении его прохождения. В последнюю зону поступает готовый полимер, там он расплавляется и выдавливается в виде жгутов, которые затем нарезаются на гранулы. Полимеризацию в массе целесообразно применять в тех случаях, когда полученный блок используется без какой-либо дополнительной обработки. Блочная полимеризация отличается чистотой получаемого продукта, простотой реализации. Недостатком этого способа является необходимость быстрого отвода тепла, выделяющегося при реакции, иначе в образующемся блоке могут возникнуть пузырьки воздуха, включения мономера, термическая деструкция образующегося полимера под действием местных перегревов и другие дефекты. Этим способом производят прозрачное листовое органическое стекло из стирола, полиметилметакрилата и другие полимеры.

Полимеризация *в растворе* осуществляется в среде, растворяющей либо мономер и полимер, либо только мономер. В первом случае продукт реакции является раствором полимера в растворителе, который используют в виде лака, или отделяют полимер от растворителя осаждением либо испарением. По второму способу полимеризацию проводят в жидкости, в которой растворяется только мономер, но не растворяется полимер. Полимер по мере образования выпадает в твердом виде, и его отделяют фильтрованием. При полимеризации в растворе легче регулировать температуру реакции, однако при этом снижается молекулярная масса полимера.

Гетерофазная полимеризация реализуется в гетерогенных системах (в водной среде), когда процесс может протекать одновременно в каждой фазе, а также на границе раздела фаз.

Гетерофазная полимеризация может быть:

- а) эмульсионной (латексной);
- б) суспензионной (гранульной или бисерной).

В качестве дисперсионной среды в обоих случаях используют воду. Для стабилизации дисперсии мономера (и полимера) вводят различные эмульгирующие добавки.

При *эмульсионной* полимеризации мономер перемешивается с водой, практически не растворяющей ни мономер, ни полимер. В систему вводят растворимый в воде инициатор и для стабилизации эмульсии добавляют эмульгаторы (мыла, соли высших жирных кислот, соли органических сульфокислот и другие поверхностно-активные вещества). При высоких концентрациях молекулы мыла образуют агрегаты или мицеллы. Мономер частично растворяется в мицеллах, а частично остается в системе в виде капель, стабилизированных эмульгатором. Число мицелл в системе примерно в 10^8 раз больше числа капель

мономера. Полимеризация начинается в мицеллах, которые вскоре превращаются в латексные частицы коллоидного размера, окруженные слоем эмульгатора. Полученную белую молочного вида эмульсию называют *латексом*. Действие эмульгаторов заключается в понижении поверхностного натяжения на границе фаз мономер – вода и способствует повышению устойчивости полученной эмульсии в процессе полимеризации. Латексы используют в качестве клея, как водорастворимые эмульсионные краски, для получения искусственной кожи, либо выделяют полимер из латекса в виде порошка путем высушивания, вымораживания или разрушением его электролитом.

Эмульсионная полимеризация является наиболее распространенным способом получения полимеров. Таким способом получают поливинилхлорид, полибутадиен, полихлоропрен, поливинилацетат, полиакрилаты и полиметакрилаты. Полимеризация в эмульсии протекает с большими скоростями и позволяет получать полимеры с высокой молекулярной массой.

При полимеризации *в суспензии* капельки мономера стабилизируют водорастворимыми высокомолекулярными соединениями (желатин, поливиниловый спирт, карбоксиметилцеллюлоза) или твердыми порошками (тальк, глина, оксид магния и др.). Для полимеризации используют инициаторы, растворимые в мономере. Полимеризация осуществляется в капле, и образующийся полимер имеет сферическую форму частиц или гранул. Такая полимеризация называется *гранульной*. Полимер отделяют от воды фильтрованием, промывают и сушат. В таком виде полимер можно использовать для изготовления изделий литьем под давлением, либо применять для получения клея и различных покрытий путем растворения в подходящем растворителе.

Полимеризацию в суспензии используют для получения полистирольных гранул и гранул поливинилацетата, которые используются для получения поливинилового спирта и пенополистирола.

Полимеризация *в твердой фазе* протекает обычно при физическом иницировании процесса вблизи температуры плавления кристаллического мономера. Часто скорость полимеризации приближается к скорости взрыва.

Лабораторная работа № 1 ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ БЛОЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

Цель работы: дать оценку влияния продолжительности полимеризации на степень превращения мономера через определение остаточного мономера.

Исходные вещества: стирол перегнанный; раствор BrI; раствор крахмала 1%-ный; пероксид бензоила; раствор тиосульфата 0,1н; раствор йодистого калия 10%-ный.

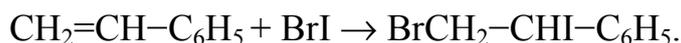
Оборудование: ампулы – 3; шприц медицинский; термостат; спиртовка; штатив для пробирок; коническая колба с притертой пробкой – 2.

Порядок выполнения работы

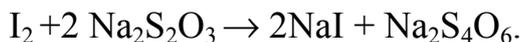
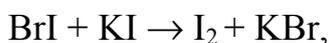
В 6 мл стирола растворить 0,1 г перекиси бензоила и залить раствор в 3 ампулы по 2 мл в каждую с помощью шприца. Ампулы запаять и поставить в термостат при температуре 80°C. По истечении одного, двух и трех часов вынуть по одной ампуле и вскрыть. Извлечь полимер и определить в нем содержание свободного мономера (стирола).

Определение стирола в полистироле. Метод основан на реакции присоединения галогенов по месту двойной связи при взаимодействии раствора полистирола с BrI.

Присоединение галоида к стиролу протекает по следующей реакции:



Количество непрореагировавшего (избытка) галоида основано на взаимодействии йода с серноватисто-кислым натрием (тиосульфатом) по реакциям



По разности между количеством взятого для анализа галоида и количеством непрореагировавшего галоида (эквивалентное количеству тиосульфата) вычисляется количество галоида, присоединенного к стиролу по реакциям присоединения.

Раствор BrI приготавливают следующим образом: 6,5 г измельченного йода помещают в мерную колбу вместимостью 1 л, прибавляют сначала небольшое количество ледяной уксусной кислоты и 8 г брома, а затем доливают ледяную уксусную кислоту до метки. Содержимое колбы взбалтывают до полного растворения йода.

Приготавливают 10%-ный водный раствор йодистого калия, 0,1н раствор тиосульфата натрия и 1%-ный раствор крахмала.

В коническую колбу с притертой пробкой помещают точную навеску полимера 0,5 г, растворяют в 10 мл хлороформа и добавляют точно 30 мл приготовленного раствора BrI.

Во вторую такую же колбу (без навески) наливают 10 мл хлороформа и 30 мл приготовленного раствора BrI. Эта колба (контрольная) служит для определения титра раствора. Колбы хорошо встряхивают и оставляют стоять 15 мин при комнатной температуре.

По истечении указанного времени в колбы добавляют по 20 мл 10%-ного раствора йодистого калия, по 100 мл дистиллированной воды и после тщательного перемешивания оттитровывают под 0,1н раствором тиосульфата натрия, прибавив в качестве индикатора несколько капель раствора крахмала. Титрование осуществляют до появления соломенно-желтой окраски. Параллельно осуществляют титрование в контрольном опыте.

Содержание стирола (%) вычисляют по формуле

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

где a – объем 0,1н тиосульфата натрия, израсходованного на титрование контрольной пробы, мл; b – объем 0,1н тиосульфата, израсходованного на титрование пробы с навеской, мл; k – поправка к титру 0,1н тиосульфата; 0,0052 – масса стирола, соответствующая 1 мл 0,1н тиосульфата натрия; g – навеска полимера, г.

Задания

- 1) построить график, характеризующий зависимость глубины превращения мономера от продолжительности полимеризации;
- 2) описать уравнениями химических реакций механизм получения полистирола полимеризацией в массе.

Лабораторная работа № 2 **ПОЛУЧЕНИЕ СОПОЛИМЕРА МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА СО СТИРОЛОМ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ С ПЕРСУЛЬФАТОМ АММОНИЯ**

Цель работы: ознакомиться с одним из вариантов осуществления реакции сополимеризации и анализом сополимера.

Исходные вещества: метилметакрилат – 15 г; стирол – 15 г; персульфат аммония – 0,5 г; вода дистиллированная – 100 г.

Оборудование: трехгорлая колба с механической мешалкой; термометр; воронка Бюхнера; обратный холодильник; водяная баня; насос Комовского.

Порядок выполнения работы

Растворяют персульфат аммония в воде и помещают в трехгорлую колбу вместимостью 0,5 л, снабженную мешалкой с герметическим затвором, обратным холодильником и термометром (рис. 1).

Затем вносят указанное количество метилметакрилата и стирола, пускают в ход мешалку, включают в холодильник и нагревают смесь на водяной бане при температуре 80°C. Через некоторое время содержимое колбы эмульгируется, приобретая молочно-белый цвет.

Нагревание при указанной температуре продолжают в течение 4–5 ч, после чего в колбу добавляют 10–15 мл концентрированной соляной кислоты и продолжают перемешивание при нагревании до полной коагуляции сополимера.

Полученный порошкообразный продукт частями фильтруют на воронке Бюхнера, промывают несколько раз водой до нейтральной реакции промывных вод, высушивают при температуре 40–50°C и взвешивают. Для каждого образца полимера определяют эфирное число и по нему рассчитывают состав сополимера.

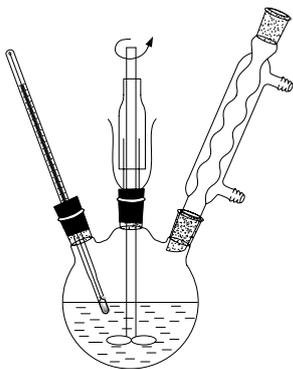


Рис. 1. Прибор для проведения полимеризации

Определение эфирного числа. Эфирное число – это количество мг КОН, необходимое для омыления 1 г сложного эфира (при омылении полимеров, содержащих эфирную группу в боковой цепи, образуются соль полимерной кислоты и спирт). В две конические колбы вместимостью 100 мл отвешивают 0,2–0,5 г исследуемого вещества, добавляют пипеткой по 12 мл 0,5н спиртового раствора КОН. В третью колбу наливают такое же количество раствора (контрольный опыт). К колбам присоединяют обратные холодильники. Колбы нагревают на водяной бане в течение трех часов. По истечении указанного срока содержимое колбы, не охлаждая, титруют 0,5н раствором НСl в присутствии фенолфталеина до исчезновения розовой окраски. Эфирное число вычисляют по формуле

$$\text{Э. ч.} = \frac{(a - b) \cdot T \cdot 100}{g},$$

где a – количество 0,5н раствора НСl, израсходованного на титрование контрольной пробы, мл; b – количество 0,5н раствора НСl, израсходованного на титрование пробы с навеской, мл; T – титр кислоты, выраженный в мг КОН; g – навеска полимера, г.

Задания

- 1) написать механизм сополимеризации стирола и метилметакрилата;
- 2) определить состав сополимера по эфирному числу.

Лабораторная работа № 3

ГРАНУЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Цель работы: ознакомиться с реализацией одного из вариантов промышленного получения полимеров.

Исходные вещества: метилметакрилат – 10 г; пероксид бензоила – 0,1 г; вода дистиллированная – 60 г; поливиниловый спирт – 0,34 г.

Оборудование: пробирка с боковым отводом; механическая мешалка; термометр; холодильник; водяная баня; весы.

Порядок выполнения работы

В широкой пробирке диаметром 45 мм и высотой 190 мм, имеющей боковой отвод, снабженной мешалкой с герметическим затвором и обратным холодильником, растворяют при нагревании до 333 К поливиниловый спирт в дистиллированной воде. Затем отдельно в указанном количестве метилметакрилата растворяют перекись бензоила. После полного растворения инициатора в мономере последний заливают в пробирку в охлажденный до комнатной температуры водный раствор поливинилового спирта, пускают в ход мешалку и нагревают пробирку на водяной бане до 348 К.

Скорость мешалки регулируют с таким расчетом, чтобы метилметакрилат разбивался на отдельные шарики (гранулы), не соединяясь в общую массу. Если начинается слипание образовавшихся гранул в колбе, необходимо быстро залить 25–30 мл заранее приготовленного 5%-ного водного раствора NaCl.

Установленную постоянную скорость мешалки необходимо поддерживать в течение всего процесса полимеризации, не допуская перерыва в работе и остановки мешалки во избежание слипания гранул и образования бесформенного комка полимера.

Температуру нагревания рекомендуется поддерживать точно 353 К, не допуская перегрева. Процесс полимеризации обычно заканчивается через 3–4 ч после установления указанной температуры. Контролем окончания реакции может служить опускание шариков полиметилметакрилата на дно пробирки.

Готовый продукт извлекают из реакционного сосуда, промывают теплой водой, высушивают и взвешивают.

Задания

- 1) получить полимер и определить его выход в процентах от взятого для полимеризации мономера;
- 2) описать уравнениями реакций механизм получения полимера.

Лабораторная работа № 4 **ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В МАССЕ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

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

Исходные вещества: метилметакрилат – 30 г; пероксид бензоила – 0,09 г; толуол, петролейный эфир или гексан (гептан).

Оборудование: пробирки с пришлифованными пробками емкостью 20–25 см³ (8 шт.); термостаты на 60, 65, 70, 75°C; стаканы емкостью 100 см³ (8 шт.); пипетки на 10 см³; воронка Бюхнера; шпатель; стеклянные палочки; вакуум-сушильный шкаф.

Порядок выполнения 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°C 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%-ного 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°C 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 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 сушильном шкафу до постоянной массы. Результаты вносят в табл. 1.

Таблица 1

Форма для записи результатов

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

На основании таблицы 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; τ – время полимеризации, мин; M_m – масса 1 моль мономера, г/моль.

Для полимеризации при каждой температуре находят значения константы скорости по формуле

$$K = \frac{v}{I^{0,5} M},$$

или

$$\lg K = \lg v - 0,5 \lg I + \lg M.$$

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

$$I = \frac{G_{\text{и}} \cdot 1000}{VM_{\text{и}}},$$

где $G_{\text{и}}$ – навеска инициатора, г; V – общий объем реакционной массы, см³; $M_{\text{и}}$ – масса 1 моль инициатора, г/моль.

$$M = \frac{G_{\text{м}} \cdot 1000}{VM_{\text{м}}},$$

где $G_{\text{м}}$ – навеска мономера, г; V – общий объем реакционной массы, см³; $M_{\text{м}}$ – масса 1 моль мономера, г.

Затем определяют значения логарифмов констант скоростей $\ln k$ для трех температур и строят график в координатах $\ln k - M = \frac{1}{T} \cdot 10^3 (K^{-1})$.

Тангенс угла наклона полученной прямой численно равен E / R , т. е. $E = \text{tg} \alpha R$, где $R = 8,3$ Дж / (моль·К).

Задания

- 1) написать схему реакций всех элементарных стадий процесса полимеризации метилметакрилата, инициируемого пероксидом бензоила;
- 2) заполнить табл. 2 и объяснить влияние температуры на скорость полимеризации.

Таблица 2

Форма для записи результатов

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

Лабораторная работа № 5 ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

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

Исходные вещества: стирол – 20 г; перекись бензоила – 0,4 г; четыреххлористый углерод – 10 г; бензол – 10 г; ацетон – 10 г; петролейный эфир; хлороформ (или толуол).

Оборудование: 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; водяная баня; термометр; сушильный шкаф; шпатель; часовое стекло.

Порядок выполнения работы

В стакан помещают 20 г стирола 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 (четырёххлористый углерод, бензол, ацетон), соединяют их с обратными холодильниками и нагревают на водяной бане при 90–95°C 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 сушильном шкафу до постоянной массы.

Вискозиметрические измерения (см. лабораторную работу № 18) проводят в растворе хлороформа (или толуола) при 20°C при различных концентрациях полимера (0,5; 0,25 и 0,1%). Предельное число вязкости $[\eta]$ определяют из графика зависимости $\eta_{\text{вд}} / c$ от c путем графического экстраполирования значений $\eta_{\text{вд}} / c$ 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. 3.

Таблица 3

Форма для записи результатов

Растворитель	$[\eta]$, см ³ /г	M	Выход полимера, %
--------------	-------------------------------	-----	-------------------

Задания

- 1) написать схемы реакций всех элементарных стадий процесса полимеризации стирола, в том числе и передачи цепи на растворитель;
- 2) объяснить влияние природы растворителя на выход полимера и его молекулярную массу.

Лабораторная работа № 6

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

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

Исходные вещества: стирол – 20 см³; метакриловая кислота – 10 см³; диоксан – 5 см³; диметилформамид – 5 см³; пиридин – 5 см³;

толуол – 5 см³; азобисизобутиронитрил – 1,15 см³; 0,1н спиртовой раствор гидроксида калия.

Оборудование: термостат; 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 капиллярная (5 шт.); шпатель; часовое стекло; колбы конические емкостью 250 см³ (3 шт.).

Порядок выполнения работы

В стакане емкостью 100 см³ приготавливают 30 см³ смеси стирола и метакриловой кислоты в мольном соотношении 2 : 1, добавляют 0,5 мас. % 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 запаивают, тщательно перемешивают содержимое и помещают в термостат, нагретый до 60°C.

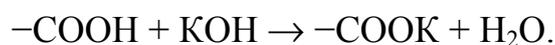
Сополимеризацию проводят до сиропообразного состояния реакционной смеси, после чего ампулы охлаждают водой до комнатной температуры, вскрывают и содержимое медленно, при перемешивании, выливают в стакан с осадителем (100 см³). В качестве осадителя используют горячую воду (при осаждении из диоксана и 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°C.

Все работы с растворителями и выделение полимеров проводить под тягой!

Состав сополимеров определяют по содержанию карбоксильных групп. Полученные результаты вносят в табл. 4.

Определение содержания карбоксильных групп и кислотного числа

Определение основано на взаимодействии карбоксильных групп со щелочью:



Форма для записи результатов

Состав исходной смеси, мол. %		Время полимеризации, мин	Выход полимера		Растворитель	Содержание кислоты в сополимере	
стирол	МАК		г	%		мас. %	мол. %

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 0,1н 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

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

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

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

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

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

Состав сополимера по содержанию функциональных групп рассчитывают по формуле

$$x_1 = X \cdot A_1 / A_{\text{ф.г}},$$

где x_1 – содержание мономера M_1 в сополимере, мас. %; X – содержание функциональных групп, мас. %; A_1 – молекулярная масса мономера M_1 ; $A_{ф.г}$ – молекулярная масса функциональной группы.

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

$$x_{\text{МАК}} = X \cdot 86,09 / 45; \quad x_{\text{АК}} = a \cdot 72,06 / 45.$$

для метакриловой кислоты для акриловой кислоты

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:

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

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

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

Пересчет состава сополимера из мас. % в мол. % проводят по формулам

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

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

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

Задание

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

Контрольные вопросы

1. Как называются полимеры, полученные из мономеров: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_2=\text{CHCl}$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$? Какими способами их получают, и каковы их свойства?

2. Охарактеризуйте элементарные стадии радикальной полимеризации.

3. Назовите основные способы инициирования радикальной полимеризации и наиболее распространенные инициаторы, приведите схемы их распада.

4. Объясните, как влияют концентрации мономера и инициатора, температура на скорость радикальной полимеризации.

5. Как влияют на молекулярно-массовое распределение степень завершенности реакции и передача цепи на регулятор роста, растворитель и полимер?

6. Как можно регулировать молекулярную массу, молекулярно-массовое распределение и структуру макромолекул при радикальной и при ионной полимеризации?

7. Чем похожи и чем различаются реакции полимеризации, протекающие по анионному, катионному и ионно-координационному механизмам? Назовите типичные иницирующие системы для каждой из этих реакций.

8. Приведите схему реакции образования стереорегулярных полимеров в процессе ионно-координационной полимеризации.

9. Каковы преимущества ионно-координационной полимеризации перед другими методами полимеризации? Каковы особенности структуры полимеров, получаемых этим методом?

10. Напишите структурные формулы атактического, синдио- и изотактического полипропилена. Объясните, как влияет стереорегулярность структур на химические и физико-механические свойства полимера.

11. Охарактеризуйте элементарные стадии ионной полимеризации.

12. Расскажите об образовании «живых» полимерных цепей. Приведите примеры использования эффекта «живых» цепей в полимер-аналогичных превращениях.

13. По каким механизмам получают привитые и блоксополимеры? Чем определяется состав и строение сополимеров?

2. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ ПО ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННОМУ МЕХАНИЗМУ

К ступенчатым процессам синтеза полимеров относятся ступенчатая полимеризация и поликонденсация. Эти реакции протекают по функциональным концевым группам мономеров в результате последовательных актов присоединения одних молекул к другим. После каждого акта присоединения образуется устойчивое соединение, содержащее на конце растущей цепи реакционноспособные функциональные группы. Такие реакции протекают с постепенным увеличением молекулярной массы, их можно прервать на любой стадии с выделением промежуточного продукта.

Ступенчатой полимеризацией называется процесс присоединения молекул мономера друг к другу и к образующейся цепи, который сопровождается обязательной миграцией (переходом) какого-либо подвижного атома или группы атомов от одних молекул к другим.

Ступенчатая полимеризация отличается от радикальной и ионной полимеризации следующими закономерностями:

- 1) связывание мономерных звеньев происходит за счет миграции атомов или атомных групп на каждой стадии реакции;
- 2) образующиеся промежуточные продукты устойчивы и могут быть выделены из сферы реакции на любой стадии присоединения;
- 3) каждая стадия роста полимерной цепи протекает с высокой энергией активации;
- 4) обменные процессы практически отсутствуют;
- 5) ступенчатая полимеризация часто протекает в присутствии гидролитических реагентов (вода, кислоты, основания). Вещества, способствующие полимеризации, называются *активаторами*;
- 6) молекулярная масса полимеров увеличивается с повышением температуры и продолжительности процесса.

Методом ступенчатой полимеризации получают сравнительно ограниченное число высокомолекулярных соединений, однако среди них имеются такие важные полимеры, как поликапролактам, полиформальдегид, полиуретаны, полимочевины, эпоксидные олигомеры и др.

Поликонденсацией называется процесс синтеза полимеров из полифункциональных мономеров, сопровождающийся выделением низкомолекулярных веществ – воды, спирта, аммиака, хлористого водорода и т. д.

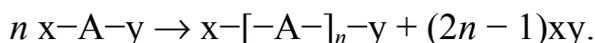
Низкомолекулярные вещества выделяются в результате взаимодействия функциональных групп, содержащихся в молекулах

мономеров (–ОН, –С–NH₂, галогены, подвижный водород и др.). Бифункциональность (полифункциональность) исходных мономеров является обязательным условием получения высокомолекулярного соединения.

В зависимости от природы мономеров, вступающих в поликонденсацию, различают *гомополиконденсацию* и *гетерополиконденсацию* (*сополиконденсацию*).

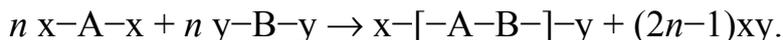
Гомополиконденсацией называют поликонденсацию, в которую вступают мономеры одного типа, но содержащие функциональные группы разного рода.

Гомополиконденсацию можно представить общей схемой



В *гетерополиконденсацию* вступают мономеры разных типов, молекулы которых содержат функциональные группы одного рода, но функциональные группы одного мономера способны реагировать с функциональными группами другого мономера.

Гетерополиконденсацию можно представить общей схемой



В зависимости от числа функциональных групп в молекулах мономеров различают линейную и трехмерную поликонденсацию.

При поликонденсации бифункциональных мономеров образуются высокомолекулярные соединения с линейным строением макромолекул, имеющих на концах те же функциональные группы, что и исходные мономеры, и такая поликонденсация называется *линейной*.

Если молекулы одного из реагирующих мономеров содержат больше двух функциональных групп, а другого – не менее двух, то при поликонденсации образуются разветвленные высокомолекулярные соединения трехмерного строения (пространственные полимеры), такую поликонденсацию называют *пространственной* или *трехмерной*. Образование полимеров трехмерной структуры часто начинается с образования линейных промежуточных продуктов, которые только на завершающем этапе сшиваются в пространственную сетку.

В зависимости от строения исходных мономеров и способа проведения реакции различают поликонденсацию *равновесную* (обратимую) и *неравновесную* (необратимую).

Равновесная поликонденсация характеризуется возможностью протекания обратных реакций, т. е. взаимодействия образовавшихся макромолекул с низкомолекулярным продуктом, приводящих к распаду

полимерных цепей. Равновесную поликонденсацию осуществляют в условиях, близких к равновесным, и для сдвига поликонденсационного равновесия в сторону образования полимера из реакционной среды необходимо удалять низкомолекулярные продукты реакции.

Неравновесная поликонденсация характеризуется отсутствием обратных реакций, поэтому равновесие сдвинуто в сторону образования полимера. Неравновесную поликонденсацию проводят в условиях, далеких от равновесия, и получают полимеры такого химического строения, которые не способны к гидролизу и другим деструктивным превращениям при взаимодействии с низкомолекулярными продуктами реакции. Неравновесной поликонденсацией получают феноло- и карбамидо-альдегидные полимеры, а также полиэфирные и полиамиды.

Способы проведения поликонденсации

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

Поликонденсация *в расплаве* проводится в отсутствие растворителя при высокой температуре (200–400°C) и низком давлении. Образующийся полимер находится в расплавленном состоянии, и его сразу подают в аппараты для последующей переработки. Достоинством этого способа является то, что можно применять мономеры с пониженной реакционной способностью, а также высокий выход полимера, высокая степень чистоты и возможность непосредственного использования полученного расплава для формования волокон и пленок. Поликонденсацией в расплаве получают лавсан и найлон-6,6.

К недостаткам этого способа относят необходимость использования термически устойчивых мономеров и проведение процесса при высоких температурах.

При поликонденсации *в растворе* мономеры растворяют в подходящем инертном растворителе и реакцию проводят при невысоких температурах (20–50°C), а выделяющийся низкомолекулярный продукт поглощается растворителем. Преимуществом этого способа является возможность проведения процесса в более мягких условиях и непосредственное использование растворов полимера для изготовления волокон и пленок. Однако присутствие растворителя снижает скорость реакции и молекулярную массу полимера, что является его недостатком.

Поликонденсацией в растворе получают жидкие полиэфирные смолы на основе гликолей и ненасыщенных дикарбоновых кислот, полиуретаны, поликарбонаты, кремнийорганические полимеры.

Межфазная поликонденсация (поликонденсация на границе раздела фаз) протекает на границе двух несмешивающихся жидкостей или жидкости и газа. Наиболее изучена поликонденсация на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей. Для проведения реакции исходные вещества растворяют отдельно в двух несмешивающихся жидкостях (фазах). При контакте приготовленных растворов на границе раздела фаз мгновенно образуется полимер. При синтезе, например, полиамидов или полиуретанов дихлорангидриды дикарбоновых кислот растворяют в хлороформе или четыреххлористом углероде, а диамин или гликоли растворяют в воде. При контакте этих несмешивающихся растворов на границе их раздела образуется тонкая полимерная пленка. При удалении ее реагенты снова становятся доступными, и немедленно образуется новая пленка. Таким образом, полимер может непрерывно удаляться из зоны реакции и процесс можно вести до полного исчерпания мономеров. Для более полного контакта реагирующих соединений фазы обычно перемешивают. Это позволяет увеличить поверхность соприкосновения, обеспечить высокую скорость реакции и получить продукт высокой молекулярной массы.

Преимуществами этого способа являются проведение поликонденсации при комнатной температуре и высокая скорость реакции. Недостатком является то, что нужно использовать дорогостоящие мономеры с высокой реакционной способностью.

Поликонденсация в *твердой фазе* протекает с высокой скоростью вблизи температуры плавления мономеров, причем скорость реакции резко возрастает по мере приближения к температуре плавления. Полимеризацию в твердой фазе проводят при нагревании в определенных условиях (часто с применением вакуума и водоотнимающих средств) и в две стадии. Вначале синтезируют низкомолекулярный продукт (порошкообразный линейный полимер или специально приготовленную из него пленку), измельчают его и проводят поликонденсацию в закрытом сосуде при температуре на 5–10°C ниже температуры плавления полимера.

Проведение поликонденсации в твердой фазе имеет большое значение для синтеза полимеров из мономеров, разлагающихся при температуре плавления и для получения высокоплавких полимеров, температура плавления которых выше температуры их разложения.

Лабораторная работа № 7

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ФЕНОЛА С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ (ПОЛУЧЕНИЕ РЕЗОЛА)

Цель работы: ознакомиться с технологией и механизмом получения феноло-формальдегидных смол.

Исходные вещества: фенол – 17,5 г; формалин 40%-ный (36%-ный) – 17,75 г (19,72 г); аммиак 25%-ный – 3,0 мл.

Оборудование: колба трехгорлая круглодонная вместимостью 300 мл; обратный холодильник; водяная баня; термометр; фарфоровая чашка; жестяная форма.

Порядок выполнения работы

В трехгорлую колбу помещают 17,5 г фенола, 17,75 г (19,72 г) формалина и 3,0 мл 25%-ного аммиака. Смесь нагревают с обратным холодильником на водяной бане, поддерживая температуру 363 К. Примерно через 1–2 ч содержимое колбы мутнеет и разделяется на два слоя – водный и нижний смоляной. Нагревание продолжают еще 1 ч, переливают содержимое колбы в фарфоровую чашку, охлаждают и сливают верхний надсмольный слой. Полученный продукт промывают теплой водой до нейтральной реакции (рН промывных вод проверяют универсальной индикаторной бумагой). Промытую смолу сливают в заранее приготовленную жестяную форму.

Задания

- 1) получить полимер, который в дальнейшем будет использован для исследования его свойств;
- 2) описать механизм получения и отверждения резольной смолы.

Лабораторная работа № 8

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ФЕНОЛА С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ В КИСЛОЙ СРЕДЕ (ПОЛУЧЕНИЕ НОВОЛАКА)

Цель работы: ознакомиться с методикой получения связующего для фенопластов.

Исходные вещества: фенол – 16 г; формалин 36%-ный – 10,5 г; соляная кислота (удельная масса 1,9 г/см³) – 1,5 мл.

Оборудование: колба круглодонная трехгорлая вместимостью 300 мл; обратный холодильник; водяная баня; термометр; фарфоровая чашка; жестяная форма.

Порядок выполнения работы

Навески фенола и 36%-ного формалина помещают в круглодонную колбу и взбалтывают до полного растворения фенола. Затем добавляют

1,5 мл концентрированной соляной кислоты, соединяют колбу с обратным холодильником и нагревают на водяной бане 363 К до резкого разделения слоев. Содержимое колбы выливают через час после разделения слоев в фарфоровую чашку (под тягой), дают отстояться и сливают верхний водный слой. Оставшуюся в чашке жидкую смолу промывают теплой водой до нейтральной реакции (проверяют рН универсальной индикаторной бумагой), затем высушивают смолу при обычном давлении на электрической плите с асбестовой сеткой, постепенно повышая температуру смолы до 150°C. Готовую смолу сливают из фарфоровой чашки в заранее приготовленную жестяную форму.

Полученный продукт поликонденсации представляет собой смесь растворимых и плавких полиметилфенолов линейной структуры, которую можно превратить в полимер трехмерного строения путем введения специальных добавок, играющих роль агентов, «сшивающих» линейные макромолекулы. В качестве таких добавок можно применять гексаметиленetetрамин (уротропин).

Примечание. Фенол и его производные ядовиты, они вызывают ожоги или раздражение кожи. Работу с фенолом и его производными следует проводить в вытяжном шкафу в резиновых перчатках, а при попадании на кожу, смыть тампоном, смоченным спиртом.

Формальдегид сильно действует на слизистую оболочку и дыхательные пути, вызывая раздражение кожи. Работу с формальдегидом следует проводить только в вытяжном шкафу. При попадании формалина на кожу и слизистую оболочку следует промыть пораженное место водой 2%-ным раствором соды и снова водой.

Задания

- 1) получить полимер, который в дальнейшем будет использован для исследования его свойств;
- 2) описать механизм получения новолачной смолы.

Лабораторная работа № 9 **ОТВЕРЖДЕНИЕ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ ОЛИГОМЕРОВ ФЕНОЛО-ФОРМАЛЬДЕГИДНОГО ТИПА**

Цель работы: определить скорость и степень отверждения смол новолачного и резольного типов.

Исходные вещества: феноло-формальдегидные смолы резольного и новолачного типов – по 1 г; уротропин – 0,15 г; ацетон – 150 мл.

Оборудование: полимеризационный диск – 2 шт; секундомер; стеклянная палочка; фарфоровая ступка; аппарат Сокслетта; водяная баня.

Определение скорости отверждения

Порядок выполнения работы

Навеску 1 г новолачной смолы смешивают в ступке с 0,1 г уротропина. На металлическую плитку с отверстием для термометра, нагретую до 160°C, насыпают смесь смолы с уротропином и распределяют ее равномерно по площадке. Период от момента помещения смолы на плитку до момента, когда смола перестанет тянуться в виде нитей и приклеиваться к лопатке, считают временем отверждения (оценивается с помощью секундомера).

Определение скорости отверждения резольной смолы проводят так же, с той лишь разницей, что резольная смола при нагревании отверждается самопроизвольно, без добавки отвердителя (уротропина).

Определение степени отверждения

Порядок выполнения работы

Продукт отверждения резольной и новолачной смолы по 1 г помещают в патроны из фильтровальной бумаги и вместе с патронами экстрагируют в аппарате Сокслетта ацетоном в течение 3 ч. По окончании экстрагирования патрон вынимают, высушивают при 105°C до постоянной массы и взвешивают. Содержание растворимой в ацетоне части определяют по формуле

$$X = \frac{g_2}{g_1} \cdot 100,$$

где X – содержание растворимых веществ, %; g_2 – остаток порошка после экстрагирования, г; g_1 – навеска порошка в экстракционном патроне, г.

Задания

- 1) определить скорость отверждения новолачных и резольных смол;
- 2) определить степень отверждения новолачных и резольных смол;
- 3) записать механизм перехода феноло-формальдегидных смол новолачного и резольного типов в пространственную структуру.

Лабораторная работа № 10
**ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИЭФИРНОЙ СМОЛЫ ИЗ АДИПИНОВОЙ
КИСЛОТЫ И ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ**

Цель работы: изучить кинетику поликонденсации на примере получения полиэфира из адипиновой кислоты и этиленгликоля.

Исходные вещества: адипиновая кислота – 29,2 г; этиленгликоль – 12,4 г.

Оборудование: трехгорлая колба с обратным холодильником; воздушная баня; ловушка Дина и Старка; термометр на 250°C; жестяная форма для готовой смолы.

Порядок выполнения работы

Взвешивают 29,2 г адипиновой кислоты и 12,4 г этиленгликоля и помещают в трехгорлую колбу 1, снабженную термометром 2, обратным холодильником 3, и ловушкой Дина и Старка 4 (для улавливания образующейся воды) (рис. 2).

Реакцию проводят на воздушной бане при температуре в реакционной массе 175–185°C. Тотчас после образования расплава и через 1, 2, 3, 4 ч отбирают пробы реакционной массы и определяют кислотные числа. Образовавшуюся вязкую жидкость выливают в горячем виде в жестяную форму, где она при остывании превращается в воскообразную массу.

Определение кислотного числа

Оборудование: стакан вместимостью 50 мл или коническая колба 250 мл с пришлифованными холодильниками (2 шт.); водяная баня; аналитические весы.

Порядок выполнения работы

В стаканчики или конические колбы помещают навески полимера 0,5 г и растворяют их в нейтральном растворителе (ацетоне, 10 мл).

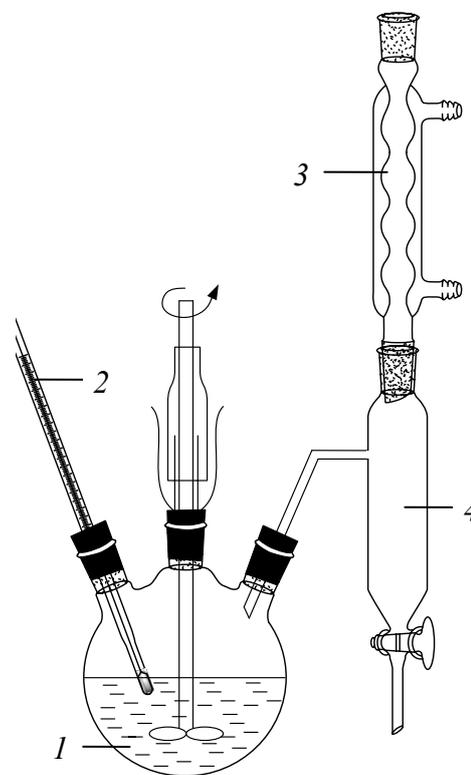


Рис. 2. Прибор для поликонденсации с ловушкой

При медленном растворении полимера колбы соединяют с обратным холодильником и выдерживают в водяной бане при температуре кипения растворителя до растворения полимера. Затем раствор полимера титруют 0,5н раствором КОН в этиловом спирте в присутствии индикатора (фенолфталеина) до появления розовой окраски.

Кислотное число (в мг КОН/г) вычисляют по формуле

$$\text{К. Ч.} = K \cdot a \cdot T \cdot 1000 / g,$$

где K – поправочный коэффициент к титру 0,5н раствора едкого кали; a – количество 0,5н раствора едкого кали, израсходованного на титрование, мл; T – количество едкого кали в граммах в 1 мл 0,5н раствора едкого кали, для 0,5н КОН = 0,0281 г/мл; g – навеска полимера, г.

Задания

1) вычислить молекулярную массу полученного полиэфира, пользуясь формулой $M = 56 \cdot 1000 / \text{К. Ч.}$, и привести графическую зависимость величины молекулярной массы от продолжительности поликонденсации;

2) графически охарактеризовать количество воды, выделившейся при синтезе, в зависимости от продолжительности поликонденсации.

Лабораторная работа № 11

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ КАРБАМИДА С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ

Цель работы: изучить процесс получения олигомера карбамидного типа, определить его жизнеспособность и время отверждения.

Исходные вещества: карбамид – 30 г; формалин 40%-ный – 106 г; аммиак 25%-ный – 2,6 г; этиловый спирт – 10 мл.

Оборудование: трехгорлая колба вместимостью 250 мл; снабженная обратным холодильником и мешалкой; термометр со шкалой на 150°C; индикаторная бумага; водяная баня.

Порядок выполнения работы

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещают 106 г формалина, прибавляют 2,6 г аммиачной воды и нагревают на водяной бане в течение получаса при 50°C. Горячий раствор фильтруют (если он помутнел) через бумажный фильтр и проверяют концентрацию водородных ионов (рН) в растворе; если

pH ниже 7,6–7,8, то добавляют аммиачную воду каплями. Затем к фильтрату прибавляют 15 г карбамида, нагревают смесь в течение полчаса при 80°C, после чего в колбу приливают 10 мл спирта и добавляют остальной карбамид. Смесь нагревают при 80°C до тех пор, пока концентрация водородных ионов не достигнет величины 4,5, что происходит обычно спустя 3 ч.

Продукт конденсации представляет собой жидкий прозрачный сироп. Его переносят в фарфоровую чашку и упаривают в сушильном шкафу при температуре 70–80°C до консистенции густого сиропа.

Полимер отверждают при комнатной температуре в течение 5–8 сут.

Определение «жизнеспособности» смолы

Порядок выполнения работы

В фарфоровый стакан или чашку помещают 5 г смолы, добавляют 0,05 г (1%) тонкоизмельченного хлористого аммония и тщательно перемешивают. Приготовленный раствор, периодически перемешивая, выдерживают при $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ до начала желатинизации. Время от момента добавления хлористого аммония до начала желатинизации раствора определяет его *жизнеспособность*.

Определение времени отверждения

Порядок выполнения работы

В стакан помещают 5 г смолы при $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$, добавляют 0,05 г (1%) тонкоизмельченного хлористого аммония и тщательно перемешивают стеклянной палочкой в течение 5 мин. В пробирку диаметром 16 мм переносят 2 г раствора, 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 смолы*.

Задания

- 1) описать с помощью уравнений реакций механизм получения и отверждения карбамидной смолы;
- 2) определить «жизнеспособность» смолы и время ее отверждения.

Лабораторная работа № 12
**ПОЛУЧЕНИЕ НАЙЛОНА-6,6 ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ
АДИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАМИНА
(РАВНОВЕСНЫЙ ПРОЦЕСС)**

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

Исходные вещества: адипиновая кислота – 21,9 г; гексаметилендиамин – 17,4 г; этиловый спирт – 170 см³; дистиллированная вода.

Оборудование: 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 выполнения 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 фильтруют на воронке Бюхнера, промывают дважды этиловым спиртом и сушат на воздухе. Полученный продукт – полигексаметилендиамид (соль АГ) – представляет собой бесцветные кристаллы с температурой плавления 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. Поликонденсацию при этой температуре проводят в течение 4 ч. По окончании поликонденсации расплав полимера выливают в чашку.

Задание

Написать схемы реакции образования полиамида и объяснить ее механизм.

Лабораторная работа № 13
**ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНАДИПИНАМИДА
ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ ДИХЛОРАНГИДРИДА,
АДИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАМИНА
НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ (НЕРАВНОВЕСНЫЙ ПРОЦЕСС)**

Цель работы: получить полигексаметиленадипинамид и определить его характеристики.

Исходные вещества: гексаметилендиамин – 1,16 г; дихлорангидрид адипиновой кислоты – 1,83 г; гидроксид калия – 2,24 г; бензол – 50 мл.

Оборудование: стаканы емкостью 100 см³ (2 шт.); стеклянная палочка; шпатель; часовое стекло.

Порядок выполнения работы

В стакан емкостью 100 см³ помещают 1,16 г гексаметилендиамин 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 гексаметилендиамин и КОН. Образующуюся на границе раздела фаз пленку полигексаметиленадипинамида медленно извлекают стеклянной палочкой. Полимер промывают водой до нейтральной реакции на лакмус и сушат в термошкафу при 50–60°C. Полимер взвешивают на аналитических весах. Выход полимера a , %, рассчитывают по формуле

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

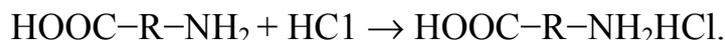
где $m_{\text{эксп}}$ – масса полимера, определенная опытным путем; $m_{\text{теор}}$ – масса полимера при условии полного превращения.

Далее определяют растворимость полученного полиамида 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 КОН, эквивалентным числу мг

HCl. Метод основан на взаимодействии аминогрупп полимера и кислоты с последующим оттитровыванием избытка кислоты щелочью.



В большинстве случаев полиамиды 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 полиамид переосаждают из крезола или фенола.

Полиамид измельчают и растворяют в 4–5-кратном количестве крезола (по массе) при нагревании на водяной бане. В теплый раствор при перемешивании вводят небольшими порциями спирт. Для осаждения применяют тройное по отношению к крезолу количество спирта.

Затем содержимое колбы в течение 2–3 ч охлаждают, полиамид отфильтровывают на фильтре Шотта, промывают спиртом до полного удаления крезола и сушат в вакуум-шкафу при 30–40°C. Высушенный продукт растирают в ступке и просеивают через сито. Подготовленный для анализа полиамид хранят в склянке с пришлифованной пробкой.

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

Анализируют две навески. Параллельно ставят контрольный опыт.

Аминное число полиамида (в мг HCl) рассчитывают по формуле:

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

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

Задания

- 1) написать схему реакции получения полиамида,
- 2) оценить его выход и растворимость.

Контрольные вопросы

1. Сравните методы полимеризации и поликонденсации. В чем основные отличия, преимущества и недостатки метода поликонденсации? Приведите примеры полимеров, получаемых этим методом.

2. В чем отличие гомополиконденсации от гетерополиконденсации?

3. Как зависит структура образующихся продуктов от природы исходных мономеров?

4. Какие факторы влияют на молекулярную массу поликонденсационных полимеров?

5. Сравните такие способы получения полимеров, как ступенчатая полимеризация и поликонденсация.

6. В чем отличие равновесной поликонденсации от неравновесной? В каком случае получается полимер с более высокой молекулярной массой и почему?

7. Какие вы знаете приемы повышения молекулярной массы полимера при поликонденсации?

8. Почему молекулярная масса поликонденсационных полимеров значительно меньше, чем полимеризационных?

9. Как влияют концентрация мономера и температура на процесс поликонденсации?

10. Какова разница в природе мономеров, используемых для полимеризации и поликонденсации?

11. Какой способ синтеза полимеров более перспективен и почему?

12. Каковы отличительные особенности химических реакций полимеров по сравнению с реакциями низкомолекулярных веществ?

13. По какому механизму может происходить отверждение олигомеров?

14. Что такое деструкция полимеров? Какие виды деструкции Вам известны?

3. МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Надмолекулярная структура полимеров

Первичными структурными элементами в полимерах являются *макромолекулы*. Совокупность макромолекул образует более сложные структурные образования, называемые *надмолекулярной структурой*.

Разновидности молекулярного и надмолекулярного уровней определяют тип надмолекулярной структуры.

Особенности структуры полимеров и возникающие в них взаимодействия обуславливают специфические физико-механические свойства (твёрдость, эластичность, термостойкость, механическую прочность и др.) и определяют качество изделий на их основе.

Внутримолекулярные и межмолекулярные взаимодействия в полимерах

В полимерах между атомами и молекулами могут быть два вида взаимодействий: химические и нехимические (физические).

Нехимические взаимодействия возникают между атомами, химически не связанными друг с другом. Они могут быть внутримолекулярными и межмолекулярными. Нехимические взаимодействия между атомами звеньев одной и той же цепи называют *внутримолекулярными*. Они могут быть двух видов: взаимодействия ближнего и дальнего порядка. Взаимодействия *ближнего* порядка осуществляются между атомами или группами атомов, расстояния между которыми малы. Например, взаимодействия между атомами соседних звеньев. Взаимодействия *дальнего* порядка осуществляются между атомами и группами атомов звеньев, расположенных в цепи на больших расстояниях друг от друга и проявляются, если длинная цепь сильно свернута.

Взаимодействия между молекулами, химически не реагирующими друг с другом, называют *межмолекулярными*. Внутри- и межмолекулярные взаимодействия имеют электрическую природу, но в отличие от химических (валентных) связей не обладают свойством насыщенности и не связаны с переходом или смещением электронов. Они проявляются на близких расстояниях и осуществляются за счет сил Ван-дер-Ваальса и водородных связей.

Ван-дер-ваальсовы силы бывают трех видов: ориентационные, индукционные и дисперсионные.

Ориентационным называется взаимодействие между незаряженными молекулами дипольного строения.

Ориентационный эффект будет тем больше, чем больше дипольный момент молекул. С повышением температуры и увеличением расстояния между молекулами ориентация резко уменьшается.

Индукционным называется взаимодействие между полярной молекулой и неполярной, но поляризующейся в поле диполя. Под действием дипольного момента полярной молекулы в неполярной молекуле возникает индуцированный (наведенный) диполь. Индукционное взаимодействие подобно ориентационному взаимодействию имеет электростатическую природу, проявляется только при очень малых расстояниях и не зависит от температуры, а зависит от способности неполярной молекулы к поляризации.

Дисперсионное взаимодействие проявляется между любыми молекулами (полярными и неполярными). Каждый атом состоит из положительно заряженного ядра, вокруг которого вращаются отрицательные электроны. В результате отрицательный электрон одного атома сближается с положительным ядром второго, в то время как его электрон находится на диаметрально противоположной стороне ядра и между ними возникает мгновенный диполь.

Электроны в атомах вращаются с очень большой скоростью, непрерывно меняя свое положение. Поэтому дисперсионные взаимодействия возникают в очень больших количествах и когда атомы находятся на очень малых расстояниях друг от друга. Энергия дисперсионных сил зависит от общего числа электронов и величины положительного заряда ядра, с которым он связан.

Суммарная энергия сил Ван-дер-Ваальса составляет 4–8 кДж/моль.

Между атомами одной и той же молекулы и между атомами, принадлежащими разным молекулам, может возникать водородная связь.

Водородная связь возникает между атомом водорода, связанным ковалентной связью, и другим электроотрицательным атомом, имеющим хотя бы одну необобществленную пару электронов (фтор, кислород, хлор, азот, сера) и обозначается тремя точками. В полимерах водородные связи возникают в тех случаях, если в их макромолекулах имеются полярные группы (–ОН, –СООН, –NH₂, –NH–CO–, –CN и др.).

Полимерные молекулы отличаются большой длиной, и между ними возникает огромное количество водородных связей.

Энергия водородной связи равна 20–35 кДж/моль, она в 10 раз ниже энергии химических связей. Однако суммарная энергия большого количества водородных связей между макромолекулами существенно изменяет свойства полимера. Благодаря водородным связям увеличивается прочность, теплостойкость, газонепроницаемость полимеров.

Полимеры, не содержащие в элементарном звене полярных групп, характеризуются незначительными межмолекулярными взаимодействиями. Этим обусловлена гибкость их макромолекул, повышенная морозостойкость, эластичность и другие свойства. К таким полимерам относятся полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен, полибутадиен, полиизопрен и др.

Водородная связь может возникнуть только при достаточном сближении электроотрицательного атома и атома водорода. Равновесные расстояния колеблются от 0,3 до 0,5 нм. С увеличением расстояния силы межмолекулярного взаимодействия ослабевают. Поэтому при повышении температуры возрастает тепловое движение, что приводит к уменьшению количеств энергии водородных связей и изменению свойств полимера. В отличие от химических связей между макромолекулами (в полимерах трехмерной структуры) водородные мостики не лишают полимеры способности плавиться при нагревании, хотя и могут приводить к повышению температур размягчения.

Таким образом, химическая структура макромолекул обуславливает межмолекулярные взаимодействия в полимере, которые оказывают существенное влияние на их физико-механические свойства.

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. В них 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, обращенной газовой хроматографии.

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.

Полимер может находиться в трех физических состояниях: стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем. Полимеры в стеклообразном состоянии характеризуются только упругой деформацией 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_g) к этой деформации добавляется высокоэластическая деформация, которая превосходит упругую составляющую в тысячи раз. Выше *температуры текучести* (T_f) появляется еще одна составляющая деформация – вязкая, которая приводит к постепенному накоплению остаточной деформации. В общем случае деформация полимеров состоит из трех составляющих – упругой, высокоэластической и вязкотекучей, которые проявляются по-разному при низких и высоких температурах.

Если линейный полимер находится в кристаллическом состоянии, то ниже *температур плавления кристаллизации* он находится в твердом состоянии, но может различаться жесткостью ниже и выше температуры стеклования. Это связано с тем, что аморфная часть полимера также может находиться в разных *физических* состояниях. В тех случаях, когда полимер не полностью закристаллизован, то выше температуры стеклования он деформируется практически как некристаллический полимер (например, поливинилхлорид).

Если некристаллический полимер является макросетчатым, то 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 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 полимеров 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 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_T , и на кривой появляются три участка. С дальнейшим увеличением молекулярной массы T_c остается постоянной, а T_T продолжает повышаться. Следовательно, разность $T_c - T_T$, 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_T , 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_T , 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 $T_T - T_c$ 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. 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.

Деформационные свойства полимеров

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.

В *стеклообразном состоянии* полимеры способны развивать незначительные деформации под действием небольших напряжений, которые невелики по величине и формально подчиняются закону Гука:

$$\sigma = E \cdot \epsilon, \quad (1)$$

где σ – удельная нагрузка на образец; E – модуль упругости; ϵ – относительная деформация.

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 $T_{\text{хр}}$ стеклообразного полимера, когда гибкость цепи очень низка, полимер способен развивать только упругую деформацию, как и низкомолекулярные твердые тела. Дальнейшее деформирование образца полимера, находящегося в таком состоянии, приводит к его разрушению. Таким образом, ниже $T_{\text{хр}}$ 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* $\sigma_{\text{р}}$. 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 $T_{\text{хр}}$ и температурой стеклования полимера $T_{\text{с}}$.

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. Напряжение, отнесенное к единице поперечного сечения образца, при котором начинает развиваться вынужденно-эластическая деформация, называют *пределом текучести* $\sigma_{\text{т}}$. 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 $T_{\text{с}}$ вынужденно-эластическая деформация не снимается, а при температурах выше $T_{\text{с}}$, когда полимер переходит в высокоэластическое состояние, образец полностью восстанавливает свои размеры, и поэтому такая деформация носит обратимый характер.

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 нагрузок. 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.

Общая деформация полимера складывается из упругой деформации, высокоэластической деформации и деформации течения.

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 осуществляется легко, а в полимерах оно существенно затруднено из-за большой длины макромолекул и вследствие этого больших межмолекулярных взаимодействий. Вследствие наличия течения при деформировании полимеров полного 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 деформация течения, которая 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). 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 $T_{хр}$, 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 $T_{хр}$ и повышения $T_{пл}$. Высокоэластическая и вынужденно-эластическая деформации 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).

Гибкость макромолекул зависит также и от плотности их упаковки. Рыхлая упаковка облегчает изменение конформации макромолекул и способствует проявлению вынужденной эластичности у стеклообразных аморфных полимеров. Плотность упаковки макромолекул в значительной степени зависит от степени их разветвленности. 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 его 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 формирования 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 удаленность 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 ГОСТах или в ТУ на данный полимер или в ГОСТах на данные испытания.

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, подвергнутом 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.

Растворы полимеров

Растворы полимеров представляют собой гомогенные термодинамически устойчивые системы.

Идеальные растворы образуются при смешении веществ, близких по своему химическому строению и размерам молекул. Процесс растворения полимеров происходит с уменьшением изобарно-изотермического потенциала. 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 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 набухания 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*:

$$a = (m - m_0) / m_0, \quad (2)$$

где m – масса полимера после набухания; m_0 – масса полимера до набухания (до соприкосновения с растворителем).

Степень набухания изменяется во времени. Степень набухания, которой соответствует появление горизонтального участка на кривой зависимости степени набухания от времени, называется максимальной или *равновесной степенью набухания* $a_{\text{макс}}$. Величина $a_{\text{макс}}$ является количественной мерой оценки способности полимера к набуханию. Изменение набухания во времени описывается уравнением

$$da / d\tau = K (a_{\text{макс}} - a_\tau), \quad (3)$$

где $da / d\tau$ – скорость набухания; K – константа скорости набухания; a_τ – количество жидкости, поглощенное к моменту времени τ .

На явлении равновесного набухания основывается теория расчета структурных параметров сетки (сшитых полимеров) Флори – Ренера.

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) Mn_{τ} , число цепей сетки и число сшитых молекул в 1 моль/м³ сшитого полимера $1 / M_c$ и $1 / Mn_{\tau}$, 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

$$j = \frac{Mn_{\tau}}{M_c} = \frac{1}{S + S^{0,5}}, \quad (4)$$

$$V_c = (1 - S)^2(1 - 2jS)(1 + jS), \quad (5)$$

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

$$N = A \rho_x / M_c, \quad (6)$$

$$j = A \rho_x / 2M_c, \quad (7)$$

$$n = A \rho_x / Mn_{\tau}. \quad (8)$$

Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение полимера

Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение являются важнейшими характеристиками полимеров, обуславливающими их уникальные свойства. Молекулярная масса макромолекул определяется выражением $M = m_0P$ (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.

В зависимости от способа усреднения различают среднечисловую и среднемассовую молекулярную массу.

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.

Среднемассовая молекулярная масса является результатом измерений, при которых вклад каждой группы молекул, имеющих определенную молекулярную массу, пропорционален массе молекул этой группы.

Для однородных по молекулярной массе образцов полимеров среднечисловая молекулярная масса равна среднемассовой.

Термодинамические методы определения молекулярных масс полимеров

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.

Исследование можно провести вискозиметрическим методом. 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:

$$M = (1 / K)(\eta_{уд} / c), \quad (9)$$

где K – константа, характерная для данного полимераналогичного ряда; $\eta_{уд}$ – 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 (9) 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.

Вязкость разбавленных растворов полимеров измеряют в капиллярных вискозиметрах. Истечение жидкостей через капиллярные трубки подчиняется закону Пуазейля:

$$\eta = \frac{\pi r^4 \Delta P t}{8 l V}, \quad (10)$$

где r – радиус капилляра; ΔP – перепад давления на концах капилляра; t – время истечения жидкости; l – длина капилляра; V – объем измерительного шарика вискозиметра.

При измерениях в одном и том же вискозиметре величины r , l , V являются постоянными. Следовательно, уравнение можно представить в виде

$$\eta = K \delta t, \quad (11)$$

где K – постоянная для данного вискозиметра ($K = \pi r^4 g h / 8 l V$); δ – плотность исследуемой жидкости.

Относительную вязкость растворов полимеров определяют с помощью вискозиметров различных конструкций. Наиболее распространенные вискозиметры Уббелоде (рис. 3, а) и ВПЖ-2 (рис. 3, б).

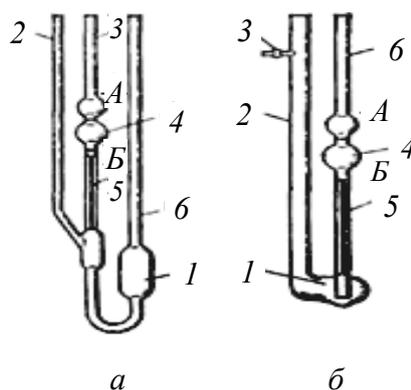


Рис. 3. Вискозиметры Уббелоде (а) и ВПЖ-2 (б): 1 – резервуар; 2, 3, 6 – трубки; 4 – измерительный шарик; 5 – капилляр; А, Б – метки

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.

Физические и физико-химические методы исследования полимеров

Исследование полимеров методом инфракрасной спектроскопии

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. ИК-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 ν' (см^{-1}), которые определяют число волн λ_0 (в вакууме), укладывающихся в 1 см: $\nu = 1 / \lambda_0$. Произведение волнового числа и множителя C , равного скорости света в вакууме ($C \sim 3 \cdot 10^{10}$ см/с), представляет собой частоту волны: $\nu = \nu' \cdot C$. В практике спектрального анализа волновое число принято для краткости называть частотой и обозначать его ν вместо ν' .

Известны ИК-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:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon c l}, \quad (12)$$

где ϵ – удельный коэффициент поглощения, л/(моль·см); c – концентрация вещества, моль/л; l – толщина слоя вещества, см.

На практике используют логарифмическую форму записи закона Бугера – Ламберта – Бера:

$$\lg(I_0 / I) = \varepsilon cl = D, \quad (13)$$

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 колебаний: 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* полос 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 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 макромолекулы. 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 $-\text{CH}_2-$. В молекуле CH_2Cl_2 для нее характерны три характеристических колебания – два валентных в интервале частот 2940–2915 и 2885–2860 см^{-1} и одно ножничное деформационное колебание в интервале 1480–1460 см^{-1} . В полимерной молекуле, содержащей группы $-\text{CH}_2-$, следует ожидать шесть характеристических колебаний: удвоенное число указанных выше трех характеристических колебаний, поляризованных, однако, различным образом: параллельно и перпендикулярно оси цепи. В табл. 5 приведены длины волн сильных полос поглощения различных функциональных групп.

Таблица 5

Области характеристического поглощения различных функциональных групп

Группа	Область поглощения, см^{-1}	Группа	Область поглощения, см^{-1}
N–D	2600–2410	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$ (алифатическая)	1367
O–H	3760–3860	CH_3 или CH_2	1475–1430
N–H	3470–3049	NO_2	1550–1340
C–H	3279–2703	$\text{C}\equiv\text{N}$	2300–2200
S–H	2690–2860	Фенильная	1500–1065 и 850–700
C–O (ненасыщенный C)	1300–1170	Карбонильная	1850–1650
C–O (насыщенный C)	1170–1080	Альдегидная и кетонная	1725–1690
C–Cl	780–600	Карбоксильная	1700–1670
CH_3C (алифатическая)	1376	Карбоксилатная	1610–1560

Совершенно очевидно, что альдегиды, кетоны и карбоксилсодержащие соединения нельзя идентифицировать только по положению полосы поглощения карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$, которая входит во все эти молекулы.

Кроме полосы поглощения, характерной для группы C=O, каждая другая функциональная группа дает дополнительную характеристическую полосу поглощения: альдегидная группа – полосу C–H, карбоксильная –OH. И все же ИК-спектр не всегда позволяет однозначно решить вопрос о строении вещества, точно его идентифицировать, т. к. часто в одной области спектра поглощают излучение 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, т. к. 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, содержание функциональных групп, 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, т. к. 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. От источника излучения световой поток разделяется на два луча – рабочий поток, который проходит через образец и поток, проходящий через кювету сравнения. Оба потока, проходя через модулятор, разлагаются призмой или дифракционной решеткой спектрометра и собираются термоили фотоприемником, в котором, если энергии потоков не равны, возникает переменный электрический сигнал. Этот сигнал преобразуется и при помощи моторов приводит в движение фотометрическую систему (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 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.

Образцы для ИК-спектроскопии могут быть в виде растворов полимеров, твердых полимеров, 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 типов: 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. 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. Многие полимерные материалы можно разрезать на тонкие слои с помощью микротома 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. 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.

Термический анализ полимеров

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.

Дифференциально-термический анализ

При термографическом анализе регистрируемой характеристикой вещества является температура T как функция времени τ . При этом записывается термограмма в координатах $T-\tau$. Наиболее ценную информацию получают методом дифференциально-термического анализа (ДТА), при котором измеряется разность температур ΔT исследуемого образца и инертного эталона. В качестве эталона используют вещество, не претерпевшее термических превращений в данном температурном

интервале. При этом термограмма записывается в координатах ΔT – τ . На рис. 4 представлена схематическая кривая ДТА полимера, охватывающая всю температурную область существования полимера.

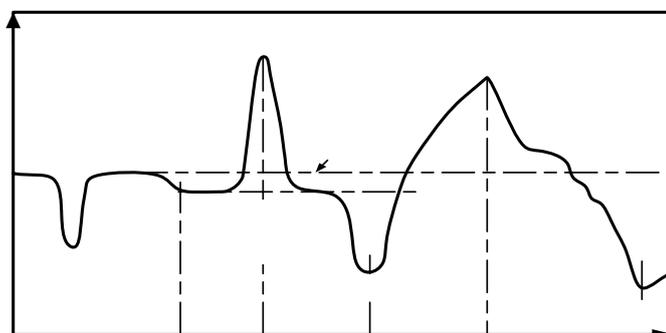


Рис. 4. Схематическая кривая дифференциально-термического анализа полимера

Пики, расположенные над основной (базовой) линией, обычно соответствуют экзотермическим процессам (кристаллизация, окисление), а пики под основной (базовой) линией – эндотермическим (плавление, деградация), для стеклования характерен перегиб на кривой ДТА.

Преобразования, 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). Площади 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, полиэфирь,

кристаллизация

Дрейф базовой линии

$T_{кр}$

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, а за температуру плавления принимают температуру, соответствующую максимуму пика. Для многих полимеров характерно наличие на кривой ДТА в области 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:

$$\Delta H = \frac{\Delta H_{\text{эт}} A m_{\text{эт}}}{A_{\text{эт}} m}, \quad (14)$$

где ΔH – теплота плавления полимера, Дж/г; $\Delta H_{\text{эт}}$ – теплота плавления эталона, Дж/г; $m_{\text{эт}}$ и m – масса образца эталона и полимера, г; A и $A_{\text{эт}}$ – 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* можно определить по уравнению

$$a = (\Delta H / \Delta H^*) \cdot 100. \quad (15)$$

В качестве ΔH^* для полиэтилена принята теплота плавления кристаллического дотриаконтана $C_{32}H_{66}$, равная 271,3 Дж/г.

Химические превращения. С помощью ДТА можно изучать процессы получения полимеров (определять оптимальные условия реакции, исследовать влияние состава на их скорость и др.) и химические превращения полимеров. Например, можно определить оптимальные условия вулканизации каучуков, отверждения эпоксидных смол, охарактеризовать способность полимера к окислению. Кроме того, ДТА широко применяют для оценки термостабильности и термодеструкции полимеров.

Более детальные сведения о термическом поведении полимеров дает совмещение ДТА с другими методами исследования: измерением электропроводности, термогравиметрией, термомеханическим методом, газовой хроматографией.

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. 5). Типичные кривые, полученные на дериватографе, приведены на рис. 6.

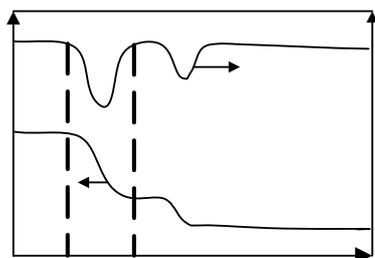


Рис. 5. Типичные кривые ТГ и ДТГ

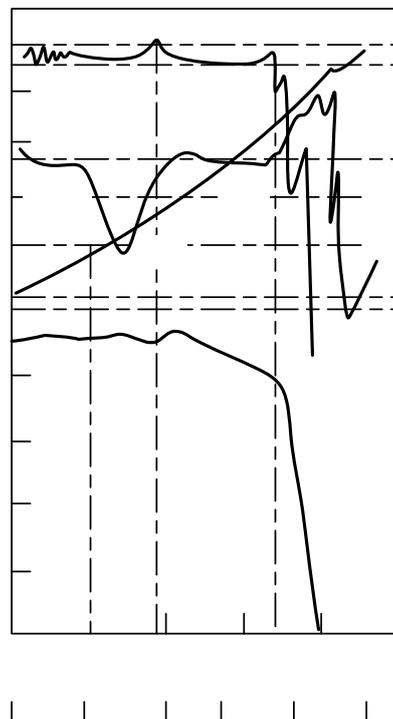


Рис. 6. Дериватограмма полиэтилена

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 . 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 $0,5-20^\circ\text{C}/\text{мин}$; максимальная температура печи составляет $1200-1500^\circ\text{C}$. С помощью дериватографа на одном образце можно одновременно определять T_H , T_K и ДТГ.

рю массы (кривая ТГ), скорость изменения массы (кривая ДТГ), тепловые эффекты (кривая ДТА) и изменение температуры (кривая Т).

Лабораторная работа № 14
**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДЕФОРМАЦИОННЫХ СВОЙСТВ
ПОЛИМЕРОВ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ**

Цель работы: получить кривые напряжение – деформация и определить деформационно-прочностные характеристики аморфных и кристаллических полимеров.

Исходные вещества: полиэтилен; полистирол; полиэтилентерефталат; полиизобутилен (квадратные пластины со стороной 100 мм и толщиной $(1 \pm 0,1)$ мм); образцы изготавливаются в соответствии с ГОСТ 11262.

Оборудование: разрывная машина типа 200 IP-0.5; вырубной нож; механический пресс; шаблон с ценой деления 20 мм; толщиномер.

Порядок выполнения работы

Перед проведением испытаний образцы кондиционируют. При помощи механического прессы вырубным ножом вырезают из каждого полимера пять образцов в виде лопаток в соответствии с ГОСТ 11262. 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 закрепляют в зажимах разрывной машины и испытывают, согласно инструкции к разрывной машине, при соблюдении требований ГОСТ 11262. Испытания проводят при скорости перемещения подвижного зажима машины 50 мм/мин. При этом на графике производится запись изменения деформации образца в зависимости от нагрузки. Фиксируют значения нагрузки при вынужденно-эластической деформации P_T и при разрыве образца P_p , а также расстояние между рисками на рабочей части лопатки при разрыве образца l_p . Результаты испытаний вносят в табл. 6.

Таблица 6

Форма записи результатов

Образец	$S, \text{мм}^2$	$l, \text{см}$	$P_T, \text{кг}$	$P_p, \text{кг}$	$\sigma_T, \text{МПа}$	$\sigma_p, \text{МПа}$	$\epsilon_p, \%$	$E, \text{МПа}$

На основании полученных данных для всех образцов рассчитывают:
– разрушающее напряжение при растяжении

$$\sigma_p = P_p / S, \quad (16)$$

– предел текучести при растяжении

$$\sigma_p = P_p / S, \quad (17)$$

– относительное удлинение при разрыве

$$\varepsilon_p = \frac{(l_p - l_0)}{l_0} \cdot 100. \quad (18)$$

Записанную на диаграммной ленте кривую представляют в координатах σ – ε .

Используя полученную диаграмму, рассчитывают начальный модуль упругости в соответствии с ГОСТ 9550:

$$E = \frac{(\sigma_2 - \sigma_1)}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \cdot 100, \quad (19)$$

где σ_2 и σ_1 – нагрузки, соответствующие 10 и 3% от σ_p ; ε_2 , ε_1 – относительные деформации, соответствующие нагрузкам σ_2 и σ_1 .

Задание

Сопоставить найденные и справочные деформационно-прочностные характеристики исследованных полимеров.

Лабораторная работа № 15

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.

Исходные вещества: полиэтилен низкого давления марки 277-69; полистирол марки УПМ-0612л (в виде квадратных пластин со стороной 100 мм и толщиной $(1 \pm 0,1)$ мм).

Оборудование: разрывная машина типа 200 IP-0.5; вырубной нож; механический пресс; шаблон с ценой деления 20 мм; толщиномер.

Порядок выполнения работы

Порядок аналогичен методике, описанной в предыдущей работе. Из каждого полимера вырубают 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 предыдущей работе.

Задание

Сравнить полученные деформационно-прочностные характеристики аморфных и кристаллических полимеров при различных скоростях деформации и объяснить наблюдаемые различия.

Лабораторная работа № 16

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.

Исходные вещества: кристаллический полиэтилен низкого давления марки 277-69; аморфный полистирол марки УПМ-0612л (пластины со стороной 100 мм и толщиной $(1 \pm 0,1)$ мм).

Оборудование: разрывная машина с термокамерой; толщиномер; вырубной нож в виде лопатки; механический пресс; шаблон с ценой деления 20 мм (l_0).

Порядок выполнения работы

Методика работы аналогична описанной в работе 15. Перед испытанием образцы в течение 20 мин термостатируют в термошкафу. Испытание проводят при 20, 40, 80, 100, 120, 160°C.

Обработку результатов см. в работе 14.

Задание

Сопоставить полученные деформационно-прочностные характеристики аморфного и кристаллического полимеров при различных температурах и объяснить наблюдаемые различия.

Лабораторная работа № 17
**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУР РАЗМЯГЧЕНИЯ
И КАПЛЕПАДЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ**

Цель работы: ознакомиться с определением важнейших температурных характеристик олигомеров.

Исходные вещества: феноло-формальдегидная новолачная смола – 11 г; глицерин.

Оборудование: прибор Уббелоде для определения температуры каплепадения (рис. 7); чашка для разогрева смолы; стеклянная пластина; электрическая плитка; установка для определения температуры размягчения; набор колец и шариков; нож.

Определение температуры каплепадения по Уббелоде

Температурой каплепадения называют температуру, при которой капля олигомера или полимера отделяется от равномерно нагретой массы испытуемого вещества под действием собственной массы.

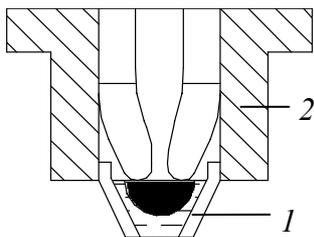


Рис. 7. Прибор Уббелоде:
1 – стеклянная чашечка;
2 – металлическая гильза

Прибор состоит из термометра, ртутный шарик которого опущен в стеклянную чашечку 1 с отверстием. Чашечка прикреплена к термометру с помощью металлической гильзы 2. Термометр с чашечкой укрепляется в пробирке так, чтобы между дном пробирки и чашечкой оставалось некоторое пространство. Пробирку, в свою очередь, укрепляют в колбе с глицерином для равномерного обогрева.

Порядок выполнения работы

Перед определением стеклянную чашечку вынимают из гильзы, ставят на смазанное глицерином стекло и вливают в нее расплавленную массу.

После застывания расплава чашечку помещают в гильзу. Когда прибор собран, начинают нагревание со скоростью 1°С в мин. Температура, при которой капля расплавленного полимера проходит через отверстие в дне чашечки и падает на дно пробирки, считается температурой каплепадения.

Определение температуры размягчения по методу «кольца и шара»

Аморфные полимеры не имеют строго определенной температуры плавления и характеризуются температурой размягчения, которая является важной характеристикой полимера. Одним из способов определения температуры размягчения является метод «кольца и шара».

Порядок выполнения работы

Кольца, нагретые до 50°C, помещают на смазанную глицерином стеклянную пластинку и заполняют предварительно расплавленным полимером. Избыток полимера после остывания аккуратно срезают нагретым ножом до уровня краев кольца. Кольца со смолой вставляют в отверстия верхней пластинки, а в центре кольца помещают шарик, слегка вдавливая его в полимер. После этого стойку устанавливают в стакан, заполненный глицерином. Установку помещают на электрическую плитку и, нагревая, отмечают температуру размягчения. Установка (рис. 8) состоит из стакана, который служит термостатом, и входящей в него стойки с двумя параллельными пластинками. В крышке стойки имеется отверстие для термометра, а в верхней пластинке – отверстия для колец с внутренним диаметром 15,87 мм, высотой 6,38 мм, толщиной 2,75 мм. На заполненные полимером кольца устанавливают шарики диаметром 9,53 мм и массой 3,45–3,56 г. Способ заключается в том, что слой смолы высотой 6,3 мм нагревают в специальном приборе и отмечают температуру, при которой шарик, провисая из кольца в слое полимера, коснется поверхности нижней пластинки.

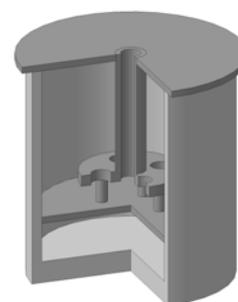


Рис. 8. Прибор для определения температуры размягчения

Задания

- 1) определить температуру каплепадения олигомера по Уббеллоде;
- 2) определить температуру размягчения олигомера по методу «кольца и шара»;
- 3) написать реакции образования новолачного олигомера и его отверждения.

Лабораторная работа № 18
**ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРА
 ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

Цель работы: определить вязкость растворов полимера при различных его концентрациях и рассчитать молекулярную массу полимера.

Исходные вещества: полимер и растворитель для него; ацетон.

Оборудование: капиллярный вискозиметр Уббелоде или ВПЖ-2 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.

Порядок выполнения работы

При вискозиметрическом определении молекулярной массы полимера растворитель и температуру для измерений выбирают на основании данных табл. 7.

Таблица 7

Значения некоторых констант

Полимер	Растворитель	$T, ^\circ\text{C}$	$K \cdot 10^4$	α	$M \cdot 10^{-3}$
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
Полипропилен	Ксилол	105	1,76	0,83	11,2–180
Поливинилхлорид	Циклогексанон	135	1,58	0,77	20,0–400
Полиметакрилат	Бензол	20	0,14	1,00	30,0–125
	Толуол	25	0,11	1,00	16,6–138
	Хлороформ	30	0,45	0,78	70,0–1600
Полиметилметакрилат	Бензол	25	0,47	0,77	70,0–6300
	Хлороформ	20	0,60	0,79	20,0–8000
Поливинилацетат	Ацетон	20	0,99	0,75	45,0–420
	Бензол	30	5,63	0,62	26,0–860

Первоначально измеряют время истечения растворителя. Для этого в чистый сухой вискозиметр Уббелоде 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 $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Трубку вискозиметра закрывают колпачком и посредством присоединенной ре-

зиновой груши засасывают растворитель через капилляр в измерительный шарик. Затем перекачивают растворитель из измерительного шарика в резервуар. Операцию повторяют 2–3 раза и вновь заполняют растворителем измерительный шарик выше отметки *A*. С трубки снимают колпачок и по секундомеру фиксируют время прохождения мениска растворителя от верхней метки *A* до нижней метки *B* 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 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 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 с помощью градуированной пипетки вносят 5 см³ приготовленного раствора полимера. Вискозиметр устанавливают в термостате и несколько раз промывают раствором полимера капилляр и измерительный шарик. 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 $\eta / \eta_0 \sim 1,5$. 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 аналогично измерениям на вискозиметре Уббелюде, 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, наливают 10 см³ раствора. После термостатирования в течение 10–15 мин на отводную трубку вискозиметра надевают резиновую трубку с грушей и перекачивают раствор в измерительный шарик

выше отметки A . Затем при открытой трубке 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 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.

Для растворителя и каждого раствора полимера определяют среднее значение времени истечения из пяти измерений. Концентрацию раствора полимера рассчитывают по формуле

$$c = \frac{\rho \cdot V_1 \cdot 100}{V(V_1 + V_2)}, \quad (20)$$

где ρ – навеска полимера, г; V_1 , V , V_2 – соответственно объемы исходного раствора, помещенного в вискозиметр, растворителя, израсходованного для приготовления раствора полимера, и растворителя, добавленного в вискозиметр при разбавлении, см³.

На основании полученных данных вычисляют $\eta / \eta_0 = t_1 / t_0$,

$$\eta_{уд} = \frac{t_i - t_0}{t_0}. \quad (21)$$

На основании полученных данных строят графическую зависимость $\eta_{уд} / c$ или $\ln(\frac{\eta_{уд}}{\eta_0})$ от c .

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 a по уравнению Марка – Куна – Хаувинка, определяют средневязкостную молекулярную массу полимера:

$$[\eta] = K \cdot M^a, \quad (22)$$

где $[\eta]$ – предельное число вязкости, см³/г; K и a – постоянные для данной системы полимер – растворитель при определенной температуре.

Лабораторная работа № 19
**ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ НАБУХАНИЯ СШИТЫХ
ПОЛИМЕРОВ**

Цель работы: определить изменение степени набухания резины на основе бутадиенового каучука в двух растворителях во времени.

Исходные вещества: резины на основе бутадиенового каучука (пластина толщиной 2 мм); толуол и гептан или ксилол и гексан.

Оборудование: электронные весы с точностью взвешивания до третьего знака после запятой; секундомер, бюксы емкостью 50 см³ (2 шт.); пинцет, ножницы.

Порядок выполнения работы

Из резиновой пластины вырезают две прямоугольные полоски массой от 50 до 80 мг.

Включают весы и определяют массу образцов m_0 . После взвешивания образец резины помещают в бюкс, содержащий 5 см³ одного из растворителей, одновременно включая секундомер. Бюкс герметично закрывают, образец выдерживают в растворителе в течение 5 мин, затем вынимают из бюкса пинцетом, излишки растворителя с поверхности образца удаляют фильтровальной бумагой и взвешивают на электронных весах. 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 превышают 3 мг.

Затем проводят аналогичные измерения со вторым образцом резины и другим растворителем.

Для количественной характеристики набухания рассчитывают степень набухания для каждого фиксированного значения времени τ :

$$\alpha_{\tau} = \frac{m(\tau) - m_0}{m_0}.$$

Задание

Сопоставить степень набухания образцов резины в двух растворителях и объяснить наблюдаемые различия.

Лабораторная работа № 20
**КАЧЕСТВЕННЫЙ СТРУКТУРНО-ГРУППОВОЙ АНАЛИЗ
МОНОМЕРА И ПОЛИМЕРА**

Цель работы: снять ИК-спектры мономера и полимера и идентифицировать их по наиболее сильным полосам поглощения.

Исходные вещества: порошкообразные полиметилметакрилат и полистирол; метилметакрилат; стирол; полистирол (пленка толщиной 25 мкм); вазелиновое масло.

Оборудование: двухлучевой спектрофотометр; кюветы разборные с вкладышами (2 шт.); набор колец-стаканов; держатели для кювет; прокладки; пипетки; агатовая ступка с пестиком.

Порядок выполнения 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. 10).

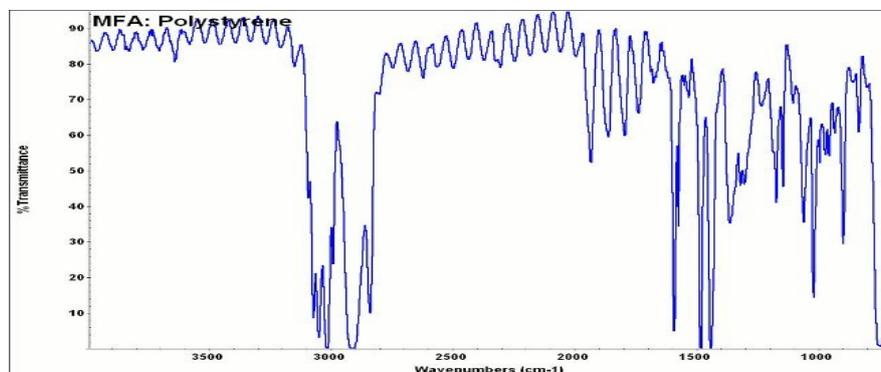


Рис. 10. ИК-спектр полистирола

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 справоч-

ным 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 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.

Задание

На основе расшифровки спектров мономера и полимера объяснить наблюдаемые различия.

Лабораторная работа № 21 **КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНИЛЬНЫХ ГРУПП В ПОЛИЭТИЛЕНЕ**

В ИК-спектрах полиэтилена, полученного различными способами, наблюдаются различия, которые обусловлены разветвлением макромолекул полиэтилена. Это дает возможность с помощью ИК-спектроскопии определить степень ненасыщенности, концентрацию метальных 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.

Исходные вещества: полиэтилен окисленный и неокисленный (пленки толщиной 0,4–0,6 мм).

Оборудование: двухлучевой спектрофотометр, пресс гидравлический лабораторный.

Порядок выполнения работы

Образцы для анализа получают горячим прессованием на лабораторном прессе при температуре 150–160°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/см³.

В качестве аналитической для проведения количественного анализа используется полоса при 1720 см⁻¹ (5,82 мкм), соответствующая валентным колебаниям карбонильных групп кетонного и альдегидного типа. Поэтому спектры исследуемых образцов снимают в области 1600–1800 см⁻¹ (6,25–5,55 мкм). Порядок снятия спектра аналогичен описанному в предыдущей работе. Затем определяют значение оптической плотности в максимуме полосы поглощения при 1720 см⁻¹ методом базовой линии.

На рис. 11 представлен пример обработки спектрограммы для количественного анализа.

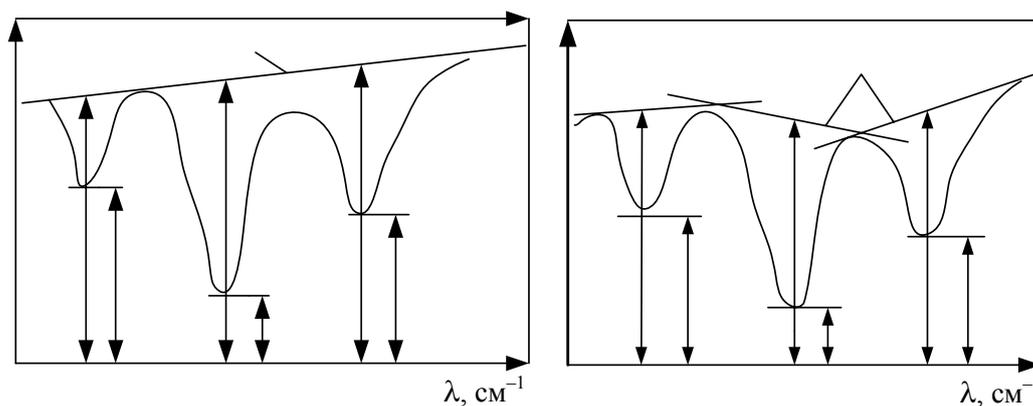


Рис. 11. Способы построения базовой линии

Базовой линией называется касательная к кривой поглощения на участках минимума. Так, для полосы A процент пропускания может

быть рассчитан по формуле $T_A = I_A / I_0 \cdot 100$, а для расчета оптической плотности необходимо воспользоваться выражением

$$D_A = \lg(I_0 / I_A).$$

По вычисленному значению оптической плотности определяют содержание (в %) карбонильных групп (C_{co}) в полиэтилене, пользуясь расчетной формулой:

$$C_{co} = K(D_{1720} / \delta),$$

где K – постоянная, равная 0,0433; D_{1720} – оптическая плотность образца в максимуме аналитической полосы; δ – толщина образца, см.

Задание

По полученным значениям содержания карбонильных групп в полиэтилене объяснить различие в строении окисленного и неокисленного полиэтилена.

Лабораторная работа № 22 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА СОПОЛИМЕРА ЭТИЛЕНА С ПРОПИЛЕНОМ

Для определения содержания пропилена в сополимере методом ИК-спектроскопии в качестве аналитической можно использовать полосу 1380 см^{-1} , характеризующую симметричное деформационное колебание групп CH_3 , входящих в состав только пропиленового звена сополимера. Интенсивность указанной полосы очень высока, поэтому лучше исследовать раствор сополимера, который получают кипячением образцов в тетрахлориде углерода. Аналитической может служить и полоса 1150 см^{-1} , обусловленная присутствием звеньев $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, 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 $730-720 \text{ см}^{-1}$ (маятниковые колебания последовательно соединенных трех и пяти метиленовых групп).

Цель работы: провести количественный ИК-анализ сополимера этилена с пропиленом.

Исходные вещества: атактический полипропилен (0,1%-ный раствор в CCl_4); сополимер этилена с пропиленом (0,5%-ный раствор в CCl_4); тетрахлорид углерода.

Оборудование: двухлучевой спектрофотометр; кюветы разборные (2 шт.); держатели; прокладки; пипетки.

Порядок выполнения работы

Снимают спектр 0,1%-ного 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 выше. Оптическую плотность раствора измеряют в максимуме полосы поглощения 1380 см^{-1} по методу базовой линии. 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%-ного 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 $C_{\text{п}}$ (мас. %) по формуле

$$C_{\text{п}} = (D_{1380} \cdot 100) / (Kcd).$$

Задание

Проанализировать ИК-спектр исследуемого образца сополимера этилена с пропиленом и на основании рассчитанного состава сделать вывод о строении его макромолекул.

Лабораторная работа № 23

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.

Исходные вещества: образец полиэфира; полиамида или полиолефина; оксид алюминия; проявитель; закрепитель (для фотобумаги).

Оборудование: дериватограф; тигли (2 шт.); фотобумага; ванночки для обработки фотобумаги.

Порядок выполнения работы

Навеску исследуемого полимера (~ 0,1 г) помещают в один платиновый тигель, а в другой – такую же навеску эталонного вещества. Оба тигля помещают в дериватограф на термопары, накрывают кварцевым стаканом, опускают печь и образцы подвергают анализу, согласно инструкции к прибору.

На дериватографе записывают кривые ДТА, ДТГ, ТГ и Т в виде функции определяемой величины от времени (рис. 6). 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 ($ab, cd...$) и кривой Т (точки $a', c'...$) опускают перпендикуляры ($a'b', c'd'...$) 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 образца (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.

Лабораторная работа № 24

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИСТИННОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИМЕРА

Цель работы: провести ДТА полимера при различных скоростях нагрева и определить истинную температуру плавления полимера.

Исходные вещества: изотактический полипропилен; оксид алюминия (эталон); проявитель; закрепитель для фотобумаги.

Оборудование: дериватограф; тигли (5 шт.); ванночки для обработки фотобумаги.

Порядок выполнения 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 предыдущей работе. На кривых ДТА отмечают температуры начала плавления полимера $T_{пл}$, °С. Затем строят график зависимости $T_{пл}$, °С от скорости нагрева. Экстраполяцией $T_{пл}$, °С 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.

Лабораторная работа № 25

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ ПЛАВЛЕНИЯ И СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНА

Цель работы: провести ДТА полиэтилена и определить его теплоту плавления и степень кристалличности.

Исходные вещества: полиэтилен низкой и высокой плотности; оксид алюминия (эталон); проявитель; закрепитель (для фотобумаги).

Оборудование: дериватограф; тигли (3 шт.); ванночки для обработки фотобумаги.

Порядок выполнения 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 предыдущих работах.

По кривым ДТА определяют температуры плавления исследуемых образцов и по уравнению (14) определяют теплоты плавления по отношению к бензойной кислоте. Затем рассчитывают степень кристалличности полимеров по уравнению (15).

Задание

Объяснить различие в степени кристалличности образцов полиэтилена низкой и высокой плотности.

Лабораторная работа № 26

**ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ
ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

Цель работы: определить температуры плавления компонентов полимерной смеси и идентифицировать полимеры по кривым ДТА и ТГ.

Исходные вещества: 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).

Оборудование: дериватограф; тигли (4 шт.); фотобумага; ванночки для обработки фотобумаги.

Порядок выполнения 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. Затем на кривые ДТА наносят температуры плавления компонентов смеси, определяют теплоты плавления компонентов по отношению к бензойной кислоте (по уравнению 21) 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.

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. Какие показатели характеризуют механические свойства полимеров?
15. Какие показатели характеризуют деформационные свойства полимеров?
16. Назовите составляющие общей деформации полимеров.
17. Какие процессы протекают в полимере при растяжении?
18. В чем различие упругой и высокоэластической деформации?
19. Какие факторы определяют скорость перестройки структуры полимеров при деформации?
20. Как влияет температура и скорость деформирования на деформационные свойства полимеров?
21. Что характеризуют температуры стеклования и хрупкости полимеров, и какими методами они определяются?
22. Каковы различия в кривых течения ньютоновских и неньютоновских жидкостей?
23. Каково практическое значение растворов полимеров, какую роль они играют в технологических процессах синтеза и переработки полимеров?
24. Перечислите признаки истинных растворов полимеров.
25. Дайте определение ограниченному и неограниченному набуханию полимеров.
26. Охарактеризуйте основные особенности процесса растворения полимеров.
27. Чем отличается молекулярная масса полимеров от молекулярной массы низкомолекулярных веществ?

28. Каким законом описывается поглощение света веществом, и что такое спектр поглощения?

29. Какова сущность качественного и количественного ИК-спектроскопического анализа вещества?

30. Поясните принцип работы и принципиальную схему двухлучевого спектрофотометра.

31. Каковы способы приготовления образцов твердых веществ для ИК-спектроскопии?

32. Какую информацию можно получить при исследовании полимеров методом ИК-спектроскопии?

33. В чем сущность ИК-спектроскопического метода анализа полимеров?

34. Каковы особенности поглощения света веществом, и какие виды колебаний вы знаете?

35. Какую группу методов объединяет термический анализ?

36. В чем сущность дифференциально-термического анализа (ДТА)?

37. Какие физические и фазовые переходы в полимерах можно исследовать методом ДТА?

38. Охарактеризуйте возможности ДТА в исследовании химических превращений полимеров.

39. Какую информацию можно получить в результате термогравиметрического анализа (ТГА) полимеров?

40. Какие разновидности термогравиметрии вы знаете?

ЛИТЕРАТУРА

1. Аскадский, А. А. Компьютерное материаловедение полимеров / А. А. Аскадский, В. И. Кондращенко. – М.: Научный мир, 1999. – 544 с.
2. Аскадский, А. А. Химическое строение и физические свойства полимеров / А. А. Аскадский, Ю. М. Матвеев. – М.: Химия, 1983. – 248 с.
3. Бартенев, Г. М. Курс физики полимеров: учеб. пособие / Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев. – М.: Химия, 1976. – 288 с.
4. Геллер, Б. Э. Практическое руководство по физикохимии волокнообразующих полимеров: учеб. пособие для вузов / Б. Э. Геллер, А. А. Геллер, В. Г. Чиртулов. – 2-е изд. – М.: Химия, 1996. – 432 с.
5. Говарикер, В. Р. Полимеры: пер. с англ. / В. Р. Говарикер, Н. В. Висванатхан, Дж. Шридхар / под ред. В. А. Кабанова. – М.: Наука, 1990. – 396 с.
6. Елисеева, В. И. Полимерные дисперсии / В. И. Елисеева. – М.: Химия, 1980. – 296 с.
7. Ерусалимский, Б. Л. Процессы ионной полимеризации / Б. Л. Ерусалимский, С. Г. Любецкий. – Л.: Химия, 1974. – 256 с.
8. Иванчев, С. С. Радикальная полимеризация / С. С. Иванчев. – Л.: Химия, 1985. – 280 с.
9. Киреев, В. В. Высокомолекулярные соединения: учеб. для студентов вузов / В. В. Киреев. – М.: Высш. шк., 1992. – 512 с.
10. Иржик, В. И. Сетчатые полимеры: Синтез, структура и свойства / В. И. Иржик, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопов. – М.: Наука, 1979. – 248 с.
11. Кестельман, В. М. Физические методы модификации полимерных материалов / В. М. Кестельман. – М.: Химия, 1980. – 224 с.
12. Козлов, П. В. Физико-химические основы пластификации полимеров / П. В. Козлов, С. П. Папков. – М.: Химия, 1982. – 234 с.
13. Копылов, В. В. В мире полимеров / В. В. Копылов. – М.: Знание, 1983. – 174 с.
14. Кулезнев, В. Н. Физика и химия полимеров: учеб. для студ. хим.-технол. спец. вузов / В. Н. Кулезнев, В. А. Шершнев. – М.: Высш. шк., 1988. – 313 с.
15. Лосев, И. П. Химия синтетических смол / И. П. Лосев, Е. В. Тростянская. – М.: Химия, 1971. – 640 с.
16. Манделькern, Л. Кристаллизация полимеров / Л. Манделькern. – М.: Химия, 1966. – 336 с.
17. Марихин, В. А. Надмолекулярная структура полимеров / В. А. Марихин, Л. П. Мясникова. – Л.: Химия, 1977. – 238 с.

18. Минскер, К. С. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида / К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева. – М.: Химия, 1979. – 272 с.
19. Моровец, Г. Макромолекулы в растворе / Г. Моровец. – М.: Мир, 1967. – 398 с.
20. Папков, С. П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров / С. П. Папков. – М.: Химия, 1971. – 364 с.
21. Привалко, В. П. Молекулярное строение и свойства полимеров / В. П. Привалко. – Л.: Химия, 1986. – 238 с.
22. Соколов Б. Л. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации / Б. Л. Соколов. – М.: Химия, 1979. – 293 с.
23. Стрепихеев, А. А. Основы химии высокомолекулярных соединений: учеб. пособие для студ. хим.-технол. спец. вузов / А. А. Стрепихеев, В. А. Дервицкая. – М.: Химия, 1976. – 440 с.
24. Тагер, А. А. Физико-химия полимеров: учеб. пособие для хим. фак. ун-тов / А. А. Тагер. – М.: Химия, 1978. – 544 с.
25. Практикум по химии и физике полимеров: учеб. изд. / Н. И. Аввакумов [и др.]; под ред. В. Ф. Куренкова. – М.: Химия, 1990. – 304 с.
26. Минченко, Т. В. Основы химии и физики полимеров: учеб. пособие / Т. В. Минченко. – Витебск: УО «ВГТУ», 2005. – 252 с.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ.....	4
1. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ ПО ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОМУ МЕХАНИЗМУ.....	8
Лабораторная работа № 1. Изучение кинетики блочной полимери- зации стирола.....	21
Лабораторная работа № 2. Получение сополимера метилметакри- лата со стиролом полимеризацией с персульфатом аммония.....	23
Лабораторная работа № 3. Гранульная полимеризация метилме- такрилата.....	25
Лабораторная работа № 4. Полимеризация метилметакрилата в массе при различных температурах.....	26
Лабораторная работа № 5. Полимеризация стирола в различных растворителях.....	28
Лабораторная работа № 6. Сополимеризация стирола с метакри- ловой кислотой в различных растворителях.....	29
Контрольные вопросы.....	32
2. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ ПО ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННОМУ МЕХАНИЗМУ.....	34
Лабораторная работа № 7. Поликонденсация фенола с формальде- гидом в щелочной среде (получение резола)	37
Лабораторная работа № 8. Поликонденсация фенола с формальде- гидом в кислой среде (получение новолака)	38
Лабораторная работа № 9. Отверждение реакционноспособных олигомеров феноло-формальдегидного типа.....	39
Лабораторная работа № 10. Получение полиэфирной смолы из адипиновой кислоты и этиленгликоля.....	41
Лабораторная работа № 11. Поликонденсация карбамида с форм- альдегидом.....	42
Лабораторная работа № 12. Получение нейлона-6,6 поликонден- сацией адипиновой кислоты и гексаметилендиамина (равновес- ный процесс)	44
Лабораторная работа № 13. Получение полигексаметиленадипин- амида поликонденсацией дихлорангидрида адипиновой кислоты и гек- саметилендиамина на границе раздела фаз (неравновесный процесс)	45
Контрольные вопросы.....	47

3. МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ	48
Лабораторная работа № 14. Определение деформационных свойств полимеров при растяжении	75
Лабораторная работа № 15. Оценка влияния скорости деформации полимеров на их деформационные свойства при растяжении	76
Лабораторная работа № 16. Оценка влияния температуры на деформационные свойства аморфных и кристаллических полимеров	77
Лабораторная работа № 17. Определение температур размягчения и каплепадения полимеров	78
Лабораторная работа № 18. Определение молекулярной массы полимера вискозиметрическим методом.....	80
Лабораторная работа № 19. Изучение кинетики набухания сшитых полимеров	83
Лабораторная работа № 20. Качественный структурно-групповой анализ мономера и полимера	84
Лабораторная работа № 21. Количественное определение карбонильных групп в полиэтилене	85
Лабораторная работа № 22. Определение состава сополимера этилена с пропиленом	87
Лабораторная работа № 23. Определение температур физических и химических превращений полимера	88
Лабораторная работа № 24. Определение истинной температуры плавления кристаллического полимера	89
Лабораторная работа № 25. Определение теплоты плавления и степени кристалличности полиэтилена	90
Лабораторная работа № 26. Идентификация полимеров методом дифференциально-термического анализа	91
Контрольные вопросы	91
ЛИТЕРАТУРА.....	94

Учебное издание

ХИМИЯ И ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ

Лабораторный практикум

Составители: **Прокопчук** Николай Романович
Касперович Ольга Михайловна

Редактор *М. В. Лобач*
Компьютерная верстка *М. В. Лобач*

Подписано в печать 17.06.2010. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 5,7. Уч.-изд. л. 5,9.
Тираж 100 экз. Заказ .

Отпечатано в Центре издательско-полиграфических
и информационных технологий учреждения образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220006. Минск, Свердлова, 13а.
ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.
ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.