

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ  
ДНЕПРОПЕТРОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ ОЛЕСЯ ГОНЧАРА

К.Е. Варлан

СИНТЕЗ, РЕАКЦИИ И ОСНОВЫ ФИЗИКОХИМИИ  
ПОЛИМЕРОВ

Методические указания к лабораторному практикуму по  
курсу «Химия и физика высокомолекулярных соединений»

для студентов направления подготовки  
6.051301 – химическая технология

Днепропетровск, ДНУ (ХХТ), 2014

УДК 541.64

ББК

С 73

Рецензенты:

В \_\_ Варлан, К.Е. Синтез, реакции и основы физикохимии полимеров. Методические указания к лабораторному практикуму по курсу «Химия и физика высокомолекулярных соединений» для студентов направлений 6.051301 – Химическая технология; 6.040101 – Химия. / К.Е. Варлан. – Д.: ДНУ-ХХТ, 2015. – 59 с.

В настоящие методические указания вошли работы, охватывающие основные разделы дисциплины «Химия и физика высокомолекулярных соединений», предусмотренной ГСВО Украины подготовки бакалавров по направлению 6.051301 – химическая технология:

- синтез полимеров – радикальная полимеризация и сополимеризация, поликонденсация;
- реакции полимеров – полимераналогичные превращения, реакции удлинения цепи, синтез сетчатых и пространственно сшитых полимерных материалов, деструкция полимеров;
- основы физикохимии полимеров – исследование релаксационных свойств полимерных тел и поведения полимеров в растворах.

Учебное пособие также может быть использовано для проведения лабораторного практикума по дисциплине «Химия высокомолекулярных соединений» при подготовке бакалавров в соответствии с направлением 6.040101 – Химия.

Работы предполагают закрепление или приобретение навыков синтеза и исследования свойств олигомеров и полимеров, а также добавок к полимерным материалам. Методики лабораторных работ адаптированы к условиям учебных лабораторий кафедры Химии и химической технологии высокомолекулярных соединений ДНУ им. О. Гончара. При составлении Методических указаний учтён многолетний опыт преподавательской работы автора, а также использованы результаты собственных исследований.

В дальнейшем предполагается внесение изменений и уточнений в описание методик, а также пополнение пособия новыми авторскими работами.

## СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Общие положения	4
Часть 1. Синтез полимеров	7
Лабораторная работа 1. Получение полистирола радикальной полимеризацией стирола в эмульсии	
Лабораторная работа 2. Получение сополимера стирола и малеинового ангидрида в растворе	9
Лабораторная работа 3. Получение резольной фенолформальдегидной смолы	10
Лабораторная работа 4. Получение новолачной фенолформальдегидной смолы	12
Лабораторная работа 5. Получение полиэтиленфталата конденсацией этиленгликоля и фталевого ангидрида	15
Лабораторная работа 6. Получение карбамидоформальдегидного олигомера	18
Часть II. Реакции полимеров	21
Лабораторная работа 7. Синтез термостабилизатора ПВХ и оценка его эффективности	
Лабораторная работа 8. Термическая деструкция полиметилметакрилата	23
Лабораторная работа 9. Полимераналогичные превращения стиромалея	26
Лабораторная работа 10. Изучение полимераналогичных превращений на примере ионообменных процессов в синтетических ионитах	30
Часть III. Основы физикохимии полимеров	37
Лабораторная работа 11. Изучение релаксационных процессов в деформированных эластомерах	
Лабораторная работа 12. Изучение закономерностей процесса набухания структурированного полимера	41
Лабораторная работа 13. Определение молекулярной массы полимеров вискозиметрическим методом	46
Лабораторная работа 14. Исследование вискозиметрических свойств растворов ионогенных полимеров	51
Лабораторная работа 15. Потенциометрическое исследование разбавленного раствора полиамфолита. Определение изоэлектрической точки желатина	53
Список рекомендуемой литературы	59

## Общие положения

Лабораторный практикум в целом предполагает выполнение необходимого количества лабораторных работ (ЛР), как правило, пяти. Выполнение ЛР состоит из трёх этапов: получения допуска к выполнению экспериментальной части ЛР; выполнения практической части ЛР; защиты письменного отчёта о выполнении ЛР. Каждый из этапов работы оценивается отдельно в соответствии утверждённой рейтинговой структурой. Общая оценка за ЛР является суммой оценок за каждый этап.

Допуск к выполнению экспериментальной части ЛР предполагает знание студентом методики работы, а также чёткое представление о технике и порядке выполнения каждой практической процедуры. При получении допуска следует иметь предварительно оформленный шаблон отчёта.

Выполнение практической части ЛР студент осуществляет в индивидуальном порядке. Отдельные стадии и процедуры, если это указано в методике или оговорено при допуске, выполняются в присутствии преподавателя или лаборанта. Качество и соблюдение порядка проведения эксперимента влияют на оценку. Заключительной стадией практической части ЛР является оформление отчёта.

Защита письменного отчёта о выполнении ЛР проходит в виде собеседования преподавателя со студентом. При этом оценивается качество оформления отчёта и его содержательность. Защита сопровождается устным опросом по теоретическим основам в объёме, предусмотренном контрольными вопросами, приведёнными в конце описания методики защищаемой ЛР. Кроме того, студент может получить дополнительный вопрос, если работа связана с уже прослушанным лекционным материалом.

## Требования

### к оформлению отчёта о выполнении лабораторной работы

**Общие требования.** Отчёт о выполнении лабораторной работы (далее отчёт) является обязательным условием допуска к защите работы и получения зачёта по ней.

Отчёт следует оформлять в тетради или на листах формата А4, собранных в папку с файлами, рукописным или машинописным способом. При этом необходимо придерживаться основных правил выполнения технических текстовых документов в части оформления таблиц, рисунков, формул и расчётов.

**Структура отчёта** включает следующие обязательные элементы:

- название работы;
- цель выполнения работы;
- перечень и количество необходимых реактивов, материалов, лабораторной посуды, инструментов, приборов, оборудования и пр.;
- краткое описание методики выполнения работы;

- загрузочная таблица с подтверждающими расчётами;
- описание фактического хода выполнения работы и наблюдения;
- расчёты, таблицы и графики (при необходимости), иллюстрирующие промежуточные и конечные результаты;
- выводы.

**Рекомендации к оформлению** отдельных структурных элементов отчёта.

Название и цель выполнения работы следует указывать так, как это сформулировано в настоящих Методических указаниях ...

После описания перечня и количества реактивов, материалов лабораторной посуды, инструментов, приборов, оборудования и пр. в соответствии с методикой, следует в сносках указать реальные количества использованных веществ, а также все другие отличия, касающиеся задействованной лабораторной посуды и оборудования. Для этого, при оформлении шаблона отчёта, следует предусмотреть свободное место.

В загрузочную таблицу следует заносить данные о реальных количествах использованных реагентов. Формат таблицы может быть таким, как приведено ниже:

Ингредиент	Свойства*			Загружено		
	<i>M.m.</i> , г/мол	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	<i>C</i> , ед. изм.	<i>v</i> (моль)	<i>V</i> (см <sup>3</sup> )	<i>m</i> (г)

\* *M.m.* – мольная масса реагента;  $\rho$  – плотность ингредиента; *C* – концентрация основного вещества в ингредиенте, % или мол/л.

Описание фактического хода выполнения работы и наблюдения должно содержать информацию обо всех отличиях от методики, приведённой в настоящих Методических указаниях, как запланированных, так и случайных. Также следует отметить все визуальные явления и особенности протекания отдельных этапов лабораторной работы, которые, по мнению студента, имеют значение или представляют интерес. Полнота и обстоятельность этой части отчёта влияет на оценку за выполнение работы.

Расчёты приводят с необходимыми пояснениями и указанием размерностей используемых и рассчитанных величин. При выполнении расчётной части работы рекомендуется использовать средства MathCad и Excel. Размерность и количество десятичных знаков в приводимых числах должны соответствовать их достоверности, зависящей от точности используемых методов измерений. При выполнении расчётов все значения (за исключением особо оговорённых) приводят к единой системе измерений, предпочтительно СИ. Все экспериментальные и расчётные данные представляют, как правило, в виде таблиц.

Таблицы оформляют с соблюдением правил, установленных для составления текстовых документов. Каждая таблица должна иметь: название, указывающее на характер и содержание приводимой в ней информации;

голову и боковик с названиями граф и строк соответственно, а также указанием размерностей приводимых в таблице значений.

Графики следует оформлять в соответствии с правилами, предусмотренными для рисунков в текстовых документах. Построение графических зависимостей рекомендуется выполнять с привлечением средств Excel. На осях следует указывать откладываемые параметры с указанием их размерности. Не допускается дублирование графических и табличных данных.

В выводах следует указать, какие положения химии ВМС продемонстрированы при выполнении работы, дать сжатую характеристику результата (выход и свойства продукта), анализ причин полученного результата, соображения относительно эффективности и целесообразности использованных в работе приёмов и операций.

Внимание! На оценку влияет, кроме соблюдения основных требований к отчёту:

- аккуратность, разборчивость, орфография и лексика изложения текстовой части;
- удачность компоновки отчёта, выбора формата и масштаба (наглядность) таблиц и графиков;
- чёткость и неординарность формулировок выводов.

# ЧАСТЬ I. СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ

## Лабораторная работа 1

### ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИСТИРОЛА РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ СТИРОЛА В ЭМУЛЬСИИ

**Цель:** ознакомиться с особенностями эмульсионного способа радикальной полимеризации на примере синтеза полистирола.

**Реактивы и материалы:**

стирол, перегнанный нестабилизированный – 15 г;  
кислота олеиновая – 1 г;  
натрия гидроксид – 0,5 г;  
калия персульфат – 0,3 г;  
вода дистиллированная – 100 мл;  
квасцы алюмокалиевые, концентрированный раствор – 50 мл;  
бумага фильтровальная.

**Посуда и инструменты:**

колба трехгорлая на 250–500 мл с мешалкой, гидрозатвором, обратным холодильником и термометром;

цилиндр мерный или мензурка на 100–200 мл;

цилиндр мерный на 20–50 мл;

цилиндр мерный или мерная пробирка на 5–10 мл;

воронка стеклянная;

воронка Бюхнера;

колба Бунзена;

шпатель;

**Оборудование и приборы:**

весы лабораторные с дискретностью 0,01 г, разновесы;

электромотор с ЛАТРОм;

плитка электрическая;

баня водяная;

вакуумный насос водоструйный;

термошкаф.

**Порядок выполнения работы**

Собирают установку для полимеризации (рис. 1). Установка представляет собой сборку, включающую трёхгорлую колбу 1, снабжённую мешалкой с гидрозатвором 2, подсоединённой к электромотору 3, термометром 4, обратным холодильником 5. Сборку устанавливают над электроплиткой 6 с водяной баней 7 таким образом, чтобы заполненная реакционной массой часть колбы была погружена в воду, но не касалась дна водяной бани. (Термометр можно устанавливать непосредственно в водяную баню, учитывая, что температуры воды в бане и реакционной массы

отличаются на 3–4 °С). Скорость вращения мешалки регулируют ЛАТРОм (на рисунке не показан), к которому подключён электромотор.

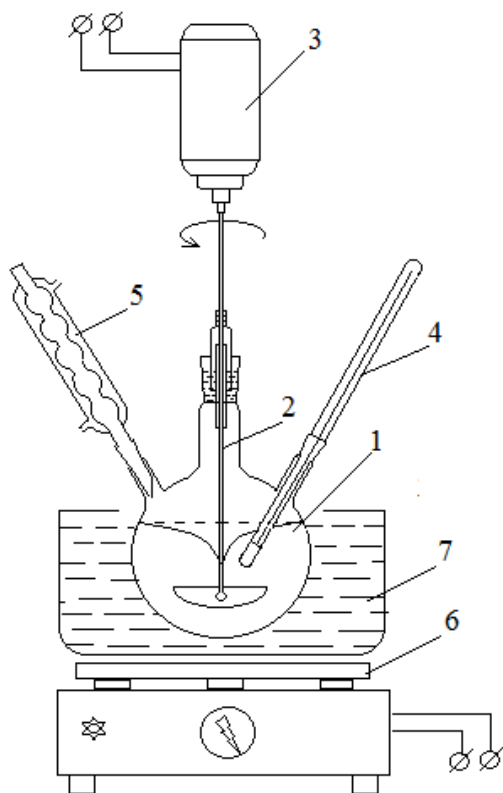


Рис.1. Установка для полимеризации

После сборки и проверки работоспособности установки (правильность фиксации колбы и холодильника, центровка и регулируемость вращения мешалки), через боковое горло с помощью воронки вводят реагенты в такой последовательности. Вливают 50 мл воды, добавляют гидроокись натрия, включают перемешивание и нагрев. По достижении температуры 50 °С в колбу добавляют олеиновую кислоту. Остатки олеиновой кислоты в цилиндре (пробирке) энергично встряхивают с тёплой водой и выливают в колбу. Через 3–5 минут перемешивания и образования в колбе пены добавляют стирол. Персульфат растворяют в остатке от 100 мл воды и добавляют к содержимому колбы.

В загрузочное горло колбы вводят термометр или закрывают его пробкой, и смесь нагревают при постоянном перемешивании 0,5 ч при 70 °С и 2–2,5 ч при 80–85 °С.

К реакционной массе добавляют раствор квасцов для коагуляции латекса. Через 30–40 минут после образования коагулята его отделяют от маточника на воронке Бюхнера, промывают водой до отсутствия реакции на сульфат-ионы и сушат в термошкафу при 60–70 °С до постоянной массы. Определяют выход продукта.

### Вопросы

1. В чём заключаются сходство и принципиальные отличия эмульсионного и суспензионного способов радикальной полимеризации?
2. Каково назначение каждого из компонентов реакционной смеси при эмульсионной полимеризации стирола?
3. В чём заключаются основные особенности превращения мономера в полимер при эмульсионной полимеризации?
4. Написать механизм стадии образования свободных радикалов в процессе эмульсионной полимеризации, инициированной персульфатом.
5. В чем заключаются особенности кинетики стадии роста цепи при эмульсионной полимеризации?
6. В чем заключаются преимущества и недостатки эмульсионной радикальной полимеризации по сравнению с другими способами?



7. Для каких полимеров и областей их применения эмульсионный способ полимеризации является предпочтительным?

**Литература** [1, 4–5, 7, 9, 11, 16]

## Лабораторная работа 2

### ПОЛУЧЕНИЕ СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА И МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА В РАСТВОРЕ

**Цель:** Ознакомиться со способом радикальной полимеризации в растворе на примере синтеза чередующегося сополимера стирола и малеинового ангидрида.

**Реактивы и материалы:**

стирол, перегнанный нестабилизированный – 5,2 г (0,05 моль);

малеиновый ангидрид – 4,9 г (0,05 моль);

перекись бензоила – 0,05–0,1 г;

бензол – 100–150 мл;

фильтровальная бумага

**Посуда и инструменты:**

колба трехгорлая на 250–500 мл с мешалкой, гидрозатвором и обратным холодильником;

цилиндр мерный или мензурка на 100–200 мл;

цилиндр мерный на 10 мл;

воронка стеклянная с широким носиком;

воронка Бюхнера с колбой Бунзена;

шпатель;

ёмкость стеклянная с плотно подогнанной пробкой на 150 мл.

**Оборудование и приборы:**

весы лабораторные с дискретностью 0,01 г, разновесы;

электромотор с ЛАТРом;

плитка электрическая;

баня водяная;

вакуумный насос водоструйный.

**Порядок выполнения работы**

Собирают установку для полимеризации в соответствии с описанием в ЛР 1 и рис. 1. В данном случае термометр не обязателен, третье горло колбы закрывают притёртой пробкой и используют для загрузки реагентов. После сборки и проверки работоспособности установки (правильность фиксации колбы и холодильника, центровка и регулируемость вращения мешалки) через боковое горло с помощью воронки вводят реагенты в такой последовательности.

Загружают 4,9 г малеинового ангидрида, затем – 5,2 г (5,75 мл) стирола. Остатки мономеров со стенок воронки смывают в колбу 60–70 мл бензола. Массу перемешивают до получения прозрачного раствора. Если в течение 15–20 минут малеиновый ангидрид не растворился, содержимое подогревают вплоть до кипения массы. Затем загружают навеску перекиси бензоила, растворенную в 5–10 мл бензола. Следы со стенок смывают остатками от 100 мл бензола, сливая их в колбу. В случае недостаточной растворимости к содержимому колбы добавляют 20–50 мл бензола.

Реакционную массу нагревают на водяной бане при перемешивании до кипения растворителя и поддерживают в таком состоянии в течение 1–1,5 ч. При этом наблюдается образование белого осадка полимера. Затем содержимое колбы охлаждают и фильтруют на воронке Бюхнера. Маточник переносят в ёмкость, плотно закрывают и сдают лаборанту. Продукт сушат тонким слоем на листе фильтровальной бумаги: сначала под вытяжкой, а затем в термощкафу при 60 °С до постоянной массы. Определяют выход.

Продукт хранят в герметичной упаковке до использования при выполнении Части II Практикума ... «Реакции полимеров».

### **Вопросы**

1. В чем заключаются преимущества сополимеров по сравнению с гомополимерами и их смесями?
2. Как классифицируют сополимеры по особенностям взаимного расположения мономерных звеньев в цепи?
3. Что характеризуют константы сополимеризации?
4. Чем обусловлено то обстоятельство, что некоторые мономеры способны сополимеризоваться, но не образуют гомополимеры?
5. При каких значениях констант сополимеризации образуются чередующиеся сополимеры?
6. От чего зависит и как изменяется мгновенный состав сополимера в процессе синтеза?
7. Перечислить основные области использования сополимеров стирола и малеинового ангидрида, а также объяснить, как это связано со свойствами сополимера.

**Литература** [1, 15]

## **Лабораторная работа 3**

### **ПОЛУЧЕНИЕ РЕЗОЛЬНОЙ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ**

**Цель:** ознакомиться с особенностями поликонденсации фенола и формальдегида в присутствии катализаторов основного (щелочного) типа, а также характерными свойствами получаемых в этих условиях продуктов.

**Реактивы и материалы:**

фенол кристаллический – 10 г;  
формалин 36 %-й – 10 г\*;  
аммиака 30 %-й водный раствор – 0,8 г\*\*;  
спирт этиловый или *изо*-пропиловый – 10–15 мл.

Примечания:

\* – если формалин имеет другую концентрацию, его количество следует пересчитать;

\*\* – аммиак может быть заменён на другое вещество по указанию преподавателя.

### Посуда и инструменты:

колба круглодонная одногорлая на 100–250 мл;

холодильник обратный– 1 шт.;

термометр с диапазоном измерений до 100 °С;

термометр с диапазоном измерений до 200 °С;

чаша фарфоровая или металлическая;

шпатель.

### Оборудование и приборы:

весы лабораторные с дискретностью 0,05 г, разновесы;

плитка электрическая;

баня водяная;

баня песчаная;

шайба металлическая с боковым отверстием под термометр;

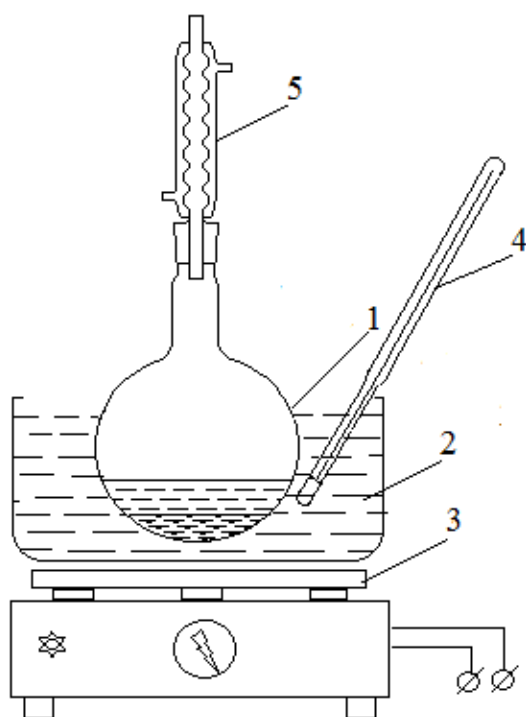


Рис. 2 Установка для фенол-формальдегидной конденсации

реакционной массы нагрев продолжают ещё 1–1,5 ч. В процессе нагрева желательно периодическое перемешивание содержимого колбы. Эту операцию выполняют в присутствии преподавателя или лаборанта.

### Порядок выполнения работы

Внимание! Взвешивание и загрузку фенола выполнять под тягой!

#### Часть I

В колбу 1 (рис. 2) загружают навески фенола, формалина и перемешивают до полного совмещения реагентов. Затем к смеси добавляют аммиачный раствор, перемешивают, после чего собирают установку для конденсации. Для этого колбу с помощью лапы на штативе закрепляют в водяной бане 2, установленной предварительно на электроплитке 3. В бане рядом с колбой закрепляют термометр 4. К горловине колбы подсоединяют обратный холодильник 5 и фиксируют его другой лапой на том же штативе. Включают нагрев и поднимают температуру в бане до 90 °С. После помутнения и расслоения

Реакционную массу в горячем состоянии выгружают в предварительно взвешенную на лабораторных весах чашу и охлаждают, после чего отделяют надсмольную воду. Смоляной слой дважды промывают 30–50 мл водопроводной воды и 1–2 раза – дистиллированной водой. Остатки влаги в продукте упаривают на электроплитке до состояния, когда поверхность кипящей смолы покрывается обильной мелкодисперсной пеной. Затем к массе добавляют спирт, тщательно перемешивают и возобновляют упаривание, которое прекращают сразу же с образованием мелкой пены. Определяют выход продукта по привесу чаши.

#### Часть II

Шайбу с термометром в боковом отверстии нагревают на песчаной бане до 160 °С. На нагретую поверхность шпателем наносят 1,5–2 г смолы и одновременно начинают отсчёт времени до момента, когда масса превратится в резиноподобное тело. Время с момента нагрева и до потери текучести называется временем желатинизации смолы.

#### Вопросы

1. Написать механизм реакции конденсации фенола и формальдегида в щелочной среде.
2. Какие особенности химического строения резольной смолы обуславливают её реакционную способность?
3. Какие катализаторы используют для синтеза резольных смол, и как природа катализатора влияет на химическое строение и свойства продуктов?
4. Какие существуют способы отверждения резольных смол и какие химические реакции при этом протекают?
5. Назвать основные области применения резольных смол, типы и назначение материалов на их основе.
6. Привести примеры и дать общую характеристику процессам переработки резольных смол в изделия.

**Литература** [1, 4-5, 7, 9, 11]

## Лабораторная работа 4

### ПОЛУЧЕНИЕ НОВОЛАЧНОЙ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ

**Цель:** ознакомиться с особенностями поликонденсации фенола и формальдегида в присутствии кислых катализаторов, а также характерными свойствами получаемых в этих условиях продуктов.

#### Реактивы и материалы:

фенол кристаллический – 10 г;

формалин 36 %-й – 7,5 г\*;

сильная кислота, 1 N водный раствор – 5 мл\*\*.

Примечания:

\* – если формалин имеет другую концентрацию, его количество следует пересчитать;

\*\* – вид сильной кислоты указывает преподаватель.

#### **Посуда и инструменты:**

колба круглодонная одnogорлая на 100–250 мл;

холодильник обратный;

термометр с диапазоном измерений до 100 °С;

чаша фарфоровая или металлическая;

шпатель из мягкого металла (латунь, алюминий);

шило из мягкого металла;

щипцы тигельные или пинцет.

#### **Оборудование и приборы:**

весы лабораторные с дискретностью 0,05 г, разновесы;

плитка электрическая;

баня водяная;

прибор для определения температуры каплепадения.

#### **Порядок выполнения работы**

Внимание! Взвешивание и загрузку фенола выполнять под тягой!

##### **Часть I**

В колбу загружают навески фенола, формалина и перемешивают до полного совмещения реагентов. Затем к смеси добавляют раствор кислоты и перемешивают. Дальнейшие действия: сборку установки для конденсации, конденсацию, выгрузку реакционной массы, отделение надсмольной воды от смоляного слоя и его промывку выполняют в соответствии с указаниями, приведёнными в ЛР 3. Затем остатки влаги и непрореагировавших реагентов упаривают на электроплитке до прекращения интенсивного пенообразования. Определяют выход продукта.

##### **Часть II**

Определяют температуру каплепадения ( $T_{\text{капл}}$ ) полученной новолачной смолы. Основная часть прибора для определения  $T_{\text{капл}}$  (рис. 3) – термометр Уббеллоде (рис. 4).

Для проведения испытаний чашечку снимают с гильзы термометра и заполняют на 0,7–0,8 объёма измельчённой смолой. Поддерживая щипцами или пинцетом, чашечку нагревают над плиткой до размягчения смолы. Размягчённую смолу уплотняют шпателем. Если при этом чашечка оказывается заполненной менее чем на 0,6 объёма, смолу добавляют, снова нагревают и уплотняют.

Чашечку с размягчённой и достаточно пластичной смолой осторожно вставляют в гильзу термометра, погружая шарик термометра в смолу. Выступившую при этом из нижнего отверстия чашечки массу срезают ножом вровень с краями отверстия. Отверстие в гильзе для выхода воздуха и паров должно быть незасорённым.

Внимание! Ни в коем случае не использовать шарик термометра для уплотнения твёрдой смолы в полости гильзы, а также не вставлять в гильзу чашечку с недостаточно размягчённой смолой!

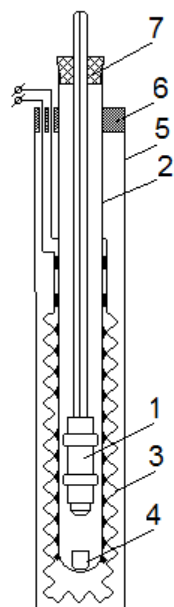


Рис. 3. Прибор для определения  $T_{\text{капл}}$ :  
 1 – термометр Уббеллоде; 2 – пробирка из термостойкого стекла; 3 – электроннагревательный элемент (спираль); 4 – тигель; 5 – термостат; 6, 7 – пробки-фиксаторы

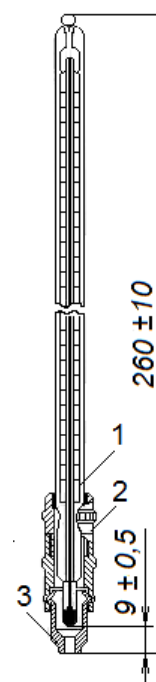


Рис. 4. Термометр Уббеллоде:  
 1- стеклянный термометр; 2 – гильза; 3 - чашечка

Предварительно на дно пробирки помещают тигель. Термометр, охлаждённый до температуры не выше  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ , устанавливают в пробирке вертикально. Нижний край чашечки должен находиться на расстоянии  $30\text{--}35$  мм от дна пробирки. С помощью ЛАТРа (на рисунке не показан), подключённого к свободным концам спирали, устанавливают скорость нагрева приблизительно  $1$  градус в минуту. Показание термометра Уббеллоде, при котором падает первая капля смолы, принимают за температуру каплепадения.

За результат испытания принимают среднее арифметическое результатов трёх параллельных определений. Допускаемое расхождение между замерами не должно превышать  $2\text{ }^{\circ}$ .

После выполнения замера чашечку следует снять с гильзы, извлечь смолу шпателем, отверстие прочистить шилом, а остатки смолы удалить растворителем.

### Вопросы

1. Написать механизм реакции конденсации фенола и формальдегида в кислой среде. Чем обусловлено используемое соотношение реагентов?

2. В чём состоят особенности макромолекулярного строения новолачной смолы?

3. Какие катализаторы используют для синтеза новолачных смол и как это влияет на химическое строение продуктов?

4. Какие существуют способы отверждения новолачных смол и какие химические реакции при этом протекают?

5. Назвать основные области применения новолачных смол, типы и назначение материалов на их основе.

6. Привести примеры и дать общую характеристику процессам переработки новолачных смол в изделия.

**Литература** [1, 4-5, 7, 11]

## Лабораторная работа 5

### ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНФТАЛАТА КОНДЕНСАЦИЕЙ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И ФТАЛЕВОГО АНГИДРИДА

**Цель:** ознакомиться со способом получения линейного полиэфира с использованием ангидрида дикарбоновой кислоты; получить навыки исследования кинетики поликонденсационных процессов.

**Реактивы и материалы:**

ангидрид фталевый – 14,8 г\*;

этиленгликоль – 6,4 г;

калия гидроокись 0,1 N спиртовой раствор – 150 мл;

спиртобензольная смесь (1:1 об) – 100 мл;

фенолфталеина спиртовой раствор (индикатор);

калька.

Примечание:

\* – вместо фталевого ангидрида может быть предложен другой реагент (малеиновый, метилтетрагидрофталеновый или янтарный ангидриды). В этом случае навеску ангидрида следует пересчитать.

**Посуда и инструменты:**

стакан фарфоровый или кварцевый ёмкостью 200–250 мл оснащённый плотной крышкой с отверстием под термометр\*;

термометр с диапазоном измерений 100–300 °С;

колба коническая ёмкостью 100–250 мл – 3 шт.;

бюретка ёмкостью 25–50 мл;

шпатель.

Примечание:

\* – в качестве крышки с отверстием можно использовать стеклянную воронку, фторопластовую пластину или кальку.

**Оборудование и приборы:**

весы аналитические с дискретностью 0,01 г, разновесы;

плитка электрическая;

баня песчаная;

асбестовая или стеклоткань.

**Порядок выполнения работы**

В предварительно взвешенный фарфоровый стакан 1 (рис. 5) загружают этиленгликоль, ангидрид и тщательно перемешивают реагенты шпателем. Затем стакан закрывают крышкой 2 и устанавливают на песчаную баню 3 с электроплиткой 4. В отверстие крышки устанавливают термометр 5 так, чтобы его шарик был погружён в смесь реагентов, но не касался дна. Верхнюю часть стакана и ободок песчаной бани оборачивают тканью 6 и включают обогрев.

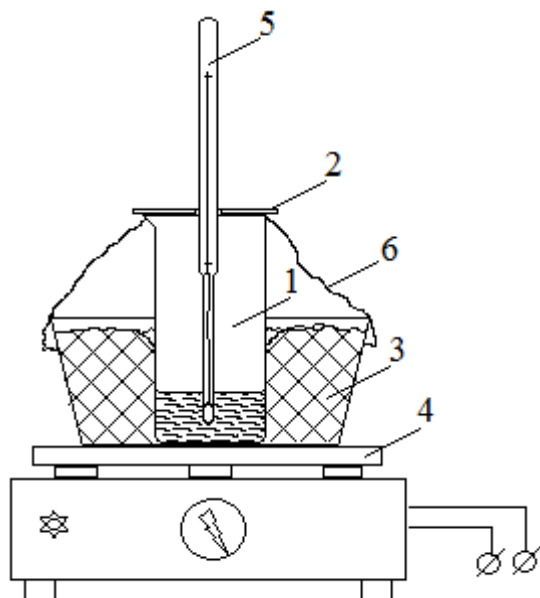


Рис. 5. Установка для процесса полиэтерификации ангидрида этиленгликолем

По достижении температуры 130–135 °С, её поддерживают посредством периодического отключения или регулирования мощности нагрева плитки в течение 1 ч. Реакционная масса превращается в вязкий расплав. Затем температуру поднимают до 180 °С. Образующиеся на стенках стакана и внутренней поверхности крышки кристаллы ангидрида следует периодически счищать и перемешивать с реакционной массой. Эту операцию обязательно следует выполнять перед отбором проб для определения кислотного числа (КЧ), среднечисловой молекулярной массы  $\bar{M}_n$  и средней степени полимеризации  $\bar{n}$ . Пробы отбирают по достижении температуры массы 135 °С, а затем – каждые 30 минут в течение всего

процесса. Для этого с шарика термометра, извлечённого из стакана, аккуратно переносят на предварительно взвешенный кусочек кальки 0,2–0,3 г реакционной массы. Точную массу пробы определяют по привесу. Для каждого времени отбирают 2 параллельные пробы. По завершении процесса определяют выход продукта по разнице масс стакана после синтеза и до загрузки реагентов, учтя массы отобранных проб.

КЧ определяют следующим образом. Точно взвешенную пробу с кусочком кальки переносят в конус, добавляют 20–30 мл спиртобензольной смеси и перемешивают содержимое до полного растворения пробы. К раствору добавляют 3–4 капли индикатора и титруют 0,1 N спиртовым раствором КОН до появления бледно-розовой окраски, не исчезающей в течение 10–15 с. Параллельно проводят холостой опыт с тем же количеством растворителя, но без пробы реакционной массы. КЧ определяют по формуле

$$\text{КЧ} = \frac{56,1(V - V_0)N}{m}, \quad (1)$$



где 56,1 – эквивалентная масса KOH;  $V$  и  $V_0$  – объёмы титранта, пошедшие на титрование анализируемой пробы и холостого опыта, мл;  $N$  – концентрация титранта, экв/л (мэкв/мл);  $m$  – масса пробы, г.

За искомую величину КЧ принимают среднее арифметическое значений КЧ, полученных анализом двух параллельных проб.

Среднечисловую молекулярную массу рассчитывают по формуле

$$\bar{M}_n = \frac{1000m}{(V - V_0)N} = \frac{56100}{\text{КЧ}}. \quad (2)$$

Среднюю степень полимеризации находят по соотношению

$$\bar{n} = \frac{\bar{M}_n}{M_{\text{спз}}} = \frac{56100}{\text{КЧ} \cdot M_{\text{спз}}}, \quad (3)$$

где  $M_{\text{спз}}$  – эквивалентная масса составного повторяющегося звена полиэфира.

Полученные данные и рассчитанные величины заносят в таблицу, которую приводят в отчёте:

Таблица – Данные аналитического контроля процесса получения и характеристики полиэфира

№ п/п	T, °C	Время от выхода на режим, мин.	$m$ , г	$(V - V_0)$ , мл	КЧ	$\bar{M}_n$	$\bar{n}$

### Вопросы

1. Написать схему и постадийный механизм процесса полиэтерификации.

2. Написать постадийную схему полиэтерификации с использованием диола и ангидрида дикарбоновой кислоты.

3. Как можно объяснить предложенный в методике температурно-временной режим процесса?

4. Что такое кислотное число продукта, когда и почему используют эту характеристику? Как определяют КЧ?

5. Какие технологические факторы влияют на молекулярную массу продуктов поликонденсации?

6. В чём состоят особенности промышленного способа получения полиэтилентерефталата и чем они обусловлены?

7. В каких областях практического применения, и в каких материалах используют полиэферы?

**Литература** [1, 4–5, 7, 11]

## Лабораторная работа 6

### ПОЛУЧЕНИЕ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНОГО ОЛИГОМЕРА

**Цель:** ознакомиться с особенностями конденсации мочевины и формальдегида, а также методами оценки технологических характеристик аминоальдегидных смол.

**Реактивы и материалы:**

карбамид (мочевина) – 12 г;  
формалин 36 %-й – 40 г;  
аммиак 30 %-й водный раствор – 1 г;  
спирт этиловый – 6 мл;  
аммоний хлористый – 0,1 г;  
бумага фильтровальная, вата;  
бумага индикаторная.

**Посуда и инструменты:**

колба трехгорлая на 250–500 мл с мешалкой, гидрозатвором, обратным холодильником и термометром;  
цилиндр мерный на 50–100 мл;  
цилиндр мерный на 10 мл;  
воронка стеклянная;  
чаша фарфоровая на 150–250 мл;  
пробирка Ø 16 мм;  
палочка стеклянная Ø 5–6 мм;  
шпатель;

**Оборудование и приборы:**

весы лабораторные с дискретностью 0,05 г;  
плитка электрическая;  
баня водяная  
теповентилятор или фен;  
секундомер или часы с секундной стрелкой.

**Порядок выполнения работы**

Установка для получения карбамидоформальдегидной смолы аналогична той, что используют при выполнении ЛР 1 (рис. 1).

На всех стадиях синтеза особое внимание следует уделить поддержанию указанных значений рН.

В колбу загружают формалин, аммиачный раствор и перемешивают. Проверяют значение рН, которое должно быть в пределах 7,6–8,0. При пониженном рН добавляют малыми порциями дополнительное количество раствора аммиака до достижения указанного значения. Содержимое колбы нагревают на кипящей водяной бане при перемешивании 30 мин. В случае образования взвеси содержимое колбы в горячем состоянии пропускают через складчатый фильтр.

К смеси добавляют около половины требуемого по методике количества мочевины и содержимое колбы нагревают на кипящей бане 30 мин. Затем к реакционной массе добавляют спирт, остальное количество мочевины и продолжают нагрев ещё 2–3 ч, пока pH среды не снизится до 4,5–5,0. Если образовавшаяся сиропообразная масса мутная, её следует профильтровать через складчатый фильтр или вату.

Продукт переносят в предварительно взвешенную фарфоровую чашу. Взвешивают чашу с продуктом и по разности определяют массу раствора смолы. Продукт упаривают до консистенции вязкого сиропа на плитке при 70–80 °С под работающим вентилятором или феном. Рассчитывают выход и приблизительные концентрации карбамидоформальдегидного олигомера в продукте до и после упаривания. Точность расчётов зависит от величины потерь продукта в процессе его получения. Процентную концентрацию смолы, с учётом исходного соотношения реагентов, можно рассчитать по формулам:

до упаривания –

$$C'_{\text{КФС}} = \frac{m_{\text{К}} + g_{\text{Ф}}m_{\text{Ф}} \left(1 - \frac{M_{\text{В}}}{M_{\text{Ф}}}\right) + m_{\text{С}} + g_{\text{А}}m_{\text{А}}}{m_{\text{К}} + m_{\text{Ф}} + m_{\text{С}} + m_{\text{А}}} 100, \quad (4)$$

где  $m_{\text{К}}$ ,  $m_{\text{Ф}}$ ,  $m_{\text{С}}$  и  $m_{\text{А}}$  – массы использованных в синтезе карбамида, формалина, спирта и аммиака водного соответственно, г;  $g_{\text{Ф}}$  и  $g_{\text{А}}$  – концентрации формалина и аммиака соответственно, %;  $M_{\text{В}}$  и  $M_{\text{Ф}}$  – молярные массы воды и формальдегида соответственно;

после упаривания –

$$C''_{\text{КФС}} = C'_{\text{КФС}} \frac{m_1 - m_0}{m_2 - m_0}, \quad (5)$$

где  $m_0$  – масса чаши;  $m_1$  и  $m_2$  – массы чаши с продуктом до и после выпаривания соответственно, г.

Выход продукта, %, рассчитывают через соотношение

$$G = \frac{m_1 - m_0}{m_{\text{К}} + m_{\text{Ф}} + m_{\text{С}} + m_{\text{А}}} 100. \quad (6)$$

Определяют время отверждения синтезированного олигомера. Для этого в пробирку вводят 2,0 г продукта синтеза, 0,05 г тонкоизмельчённого хлорида аммония и перемешивают стеклянной палочкой в течение 5 мин. Затем пробирку со смесью помещают в кипящую водяную баню так, чтобы уровень содержимого пробирки был на 10–20 мм ниже уровня воды в бане. Включают секундомер. Массу в пробирке непрерывно перемешивают стеклянной палочкой до начала желатинизации. Время от момента помещения пробирки в кипящую баню до начала желатинизации массы принимают за время отверждения олигомера.

### Вопросы

1. Написать схемы реакций, имеющие место при конденсации мочевины и формальдегида.

2. Чем отличаются продукты карбамидоформальдегидной конденсации в щелочной, нейтральной и кислой средах?

3. Написать механизм конденсации формальдегида с мочевиной в щелочной и кислой средах.

4. Чем отличаются химическое строение и свойства не модифицированных карбамидоформальдегидных смол от модифицированных?

5. Написать схему реакции получения модифицированных карбамидоформальдегидных смол. В каких условиях проводят модификацию?

6. В чем заключается химизм процесса отверждения карбамидоформальдегидной смолы хлористым аммонием?

7. Какие известны основные виды аминоформальдегидных полимеров и основные области применения пластмасс на их основе?

**Литература** [1, 4–5, 7,11,]

## ЧАСТЬ II. РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРОВ

### Лабораторная работа 7

#### СИНТЕЗ ТЕРМОСТАБИЛИЗАТОРА ПВХ И ОЦЕНКА ЕГО ЭФФЕКТИВНОСТИ

**Цель:** Ознакомиться с принципами ингибирования термодеструкции поливинилхлорида.

**Реактивы и материалы:**

поливинилхлорид суспензионный (ПВХ) – 3 г;  
карбоновые кислоты: стеариновая, пальмитиновая – 5 г;  
соли водорастворимые металлов: кальция, бария, кадмия, свинца, олова, цинка – 5 г;  
натрия гидроокись, 15 %-й водный раствор – 5–6 мл;  
вода дистиллированная;  
бумага фильтровальная;  
бумага индикаторная универсальная – 3–4 полоски;  
асбестовый картон.

**Посуда и инструменты:**

стакан фарфоровый или стеклянный термостойкий высокий на 250–400 мл;  
стакан лабораторный на 50 мл;  
цилиндр мерный на 10 мл;  
воронка Бюхнера или Шотта с колбой Бунзена;  
ступка фарфоровая с пестиком;  
палочка стеклянная Ø 5–6 мм для перемешивания;  
шпатель;  
пробирка с пробкой – 2 шт.;  
провода тонкая длиной 100–150 мм – 2 шт.

**Оборудование и приборы:**

весы лабораторные с дискретностью 0,01 г, разновесы;  
плитка электрическая;  
термометр лабораторный с диапазоном измерений до 200 °С;  
баня глицериновая (стакан лабораторный на 0,5–1,0 л с техническим глицерином);  
вакуумный насос водоструйный;  
термошкаф;  
часы или секундомер.

**Порядок выполнения работы**

Вид стабилизатора уточняет преподаватель перед допуском к работе.

Часть I

В фарфоровый (стеклянный термостойкий) стакан наливают 20–25 мл воды, нагревают на плитке до 85–90 °С, после чего добавляют навеску карбоновой кислоты и при перемешивании стеклянной палочкой доводят вещество до расплавленного состояния. Затем к расплаву кислоты в воде при перемешивании небольшими порциями добавляют около 5 мл 15 %-го водного раствора гидроокиси натрия, контролируя кислотность среды с помощью индикаторной бумаги. Очередную порцию щелочи добавляют, если значение рН среды не превышает 10. Следует не допускать комкования смеси продукта и кислоты, а также следить за тем, чтобы консистенция реакционной массы позволяла её перемешивать. В противном случае следует добавить в реакционную массу 15–25 мл воды и нагреть содержимое стакана до 70–85 °С. Если после перемешивания в течение 2–3 минут  $\text{pH} \geq 10$ , добавление раствора щелочи прекращают.

Навеску соли металла, взятую с 5 %-м избытком от эквивалентного соотношения с кислотой, растворяют в 20–25 мл воды, и малыми порциями при перемешивании приливают к реакционной массе, поддерживая температуру смеси 85–90 °С. При загустевании массы, препятствующем эффективному перемешиванию, следует добавить 50–100 мл воды. После добавления всего раствора соли массу перемешивают ещё 3–5 минут и охлаждают до комнатной температуры. Полученный продукт отделяют от маточника фильтрованием на воронке Бюхнера (Шотта) под вакуумом водоструйного насоса, промывают горячей водой до нейтральной реакции промывных вод и сушат в термошкафу при температуре, на 20–30 ° ниже температуры плавления продукта.

## Часть II

В ступку помещают 0,1 г синтезированной соли карбоновой кислоты и тщательно растирают пестиком до получения однородного тонкодисперсного порошка. Затем в ступку добавляют малыми порциями 1 г ПВХ, тщательно растирая содержимое между добавлением порций. Полученную смесь переносят в пробирку. В другую такую же пробирку помещают 1 г чистого ПВХ. В каждую из пробирок вводят смоченную водой полоску индикаторной бумаги, закреплённой на конце проволоки. Второй конец проволоки фиксируют посредством его загиба на срезе пробирки и неплотного закрытия отверстия пробкой. Расстояние от нижнего конца индикаторной бумажки до верхнего слоя ПВХ в обеих пробирках должно быть одинаковым и составлять 20–25 мм.

Глицериновую баню нагревают до 170–175 °С, после чего устанавливают в неё пробирки с образцами и начинают отсчёт времени. Наблюдают за изменениями, происходящими с обоими образцами. Фиксируют время начала заметного потемнения ПВХ и начала покраснения краёв полосок индикаторных бумажек. Отношение интервалов времени с начала термического воздействия до покраснения бумажек в пробирках принимают как меру эффективности термостабилизатора.

### **Вопросы**

1. Какие существуют методы и способы получения ПВХ?
  2. Чем обусловлена причина низкой термостойкости ПВХ и каков механизм процесса его термодеструкции?
  3. Какой химизм термостабилизации ПВХ синтезированным в работе соединением?
  4. Какие соединения используют (могут быть использованы) в качестве термостабилизаторов ПВХ и какие химические реакции обуславливают их применение?
  5. Почему в работе использован двухстадийный способ синтеза термостабилизатора?
  6. Какие химические процессы лежат в основе оценки эффективности синтезированного термостабилизатора?
  7. Какие основные области применения ПВХ известны и чем обусловлено разнообразие свойств полимерных материалов на основе ПВХ?
- Литература** [1, 5]

## **Лабораторная работа 8**

### **ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА**

**Цель:** Ознакомиться с процессом термодеструкции карбоцепных полимеров по механизму деполимеризации.

#### **Реактивы и материалы:**

полиметилметакрилат (ПММА) измельчённый – 10 г;  
лёд – 150–200 г;  
калия гидроокись, 0,1 N водный раствор – 200 мл;  
титрованный 0,1 N водный раствор сильной кислоты – 200 мл;  
индикатор – фенолфталеин, 1 %-й спиртовой раствор;  
спирт этиловый – 50 мл;  
бромная вода – 1 мл;  
уксусная кислота 50 %-я – 10 мл;  
гидрохинон – 0,1 г.

#### **Посуда и инструменты:**

колба Вюрца на 50–100 мл с термометром на 300–350 °С;  
трубка стеклянная изогнутая с резиновым патрубком;  
стакан лабораторный на 50 мл;  
цилиндр мерный на 25 мл;  
колба коническая на 100–250 мл – 2 шт.;  
холодильник воздушный или дефлегматор – 2 шт.;  
пробирка на 15–20 мл;  
пипетка на 1 мл;

бюретка на 25 мл;  
ёмкость с притёртой пробкой на 10–15 мл.

### **Оборудование и приборы:**

весы аналитические, разновесы;  
плитка электрическая\*;  
баня песчаная\*;  
баня водно-ледяная;  
ткань асбестовая или стеклоткань\*.

\* При возможности может быть использована газовая горелка или спиртовка

### **Порядок выполнения работы**

Установка для выполнения работы (рис. 6) состоит из колбы Вюрца 1 с термометром 2, установленной в песчаной бане 3 на электроплитке 4. Края песчаной бани и выступающая часть колбы закрыты тканью 5. Конец отвода колбы соединён с изогнутой стеклянной трубкой 6 резиновым патрубком 7. Свободный конец стеклянной трубки опущен в стакан 8, не касаясь дна. Стакан установлен в водно-ледяную баню 9. Пространство между верхом стакана и трубкой заполнено ватой 10.

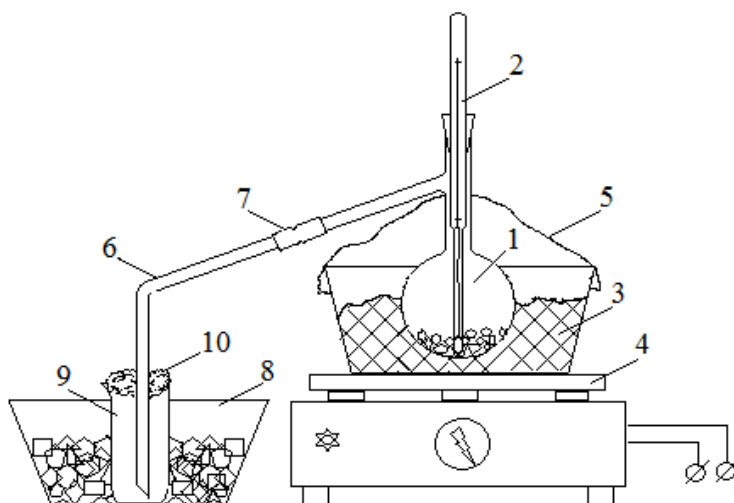


Рис. 6. Установка для деполимеризации полиметилметакрилата

### Часть I

После сбора установки 10 г ПММА помещают в колбу, устанавливают термометр так, чтобы ртутный шарик отстоял от дна колбы на 3–5 мм, и включают нагрев. При температуре около 300 °С наблюдается размягчение кусочков полимера и образование над ними белого дыма. В этот момент измельчённые кусочки льда засыпают в водно-ледяную баню слоем в 0,7–0,8 высоты стакана и добавляют воды на 0,75 высоты слоя льда. Наблюдается образование конденсата в стакане. Процесс завершают, когда в колбе остаётся незначительное количество обугленного остатка. Определяют массу содержимого стакана и переливают в ёмкость с притёртой пробкой.

### Часть II

Предполагая, что образовавшийся дистиллят – это продукт деполимеризации ПММА, его следует проанализировать на присутствие ненасыщенных связей, а также на содержание кислотных (КЧ) и сложноэфирных (эфирное число – ЕЧ) групп.

Обнаружение ненасыщенных связей



В пробирку наливают 3–5 мл уксусной кислоты, добавляют несколько капель бромной воды до образования устойчивой окраски содержимого. Добавляют 0,2–0,3 мл дистиллята. Наблюдают исчезновение окраски. При необходимости пробирку нагревают на водяной бане.

Определение кислотного и эфирного чисел

В коническую колбу помещают приблизительно 0,1–0,15 г конденсата, взвешенного с точностью до 0,0002 г, добавляют 20 мл спирта, 2–3 капли индикатора и титруют раствором щелочи до образования бледно-розового окрашивания, не исчезающего 30 с.

К пробе добавляют точно 20 мл 0,1 N раствора калия гидроокиси, горло конической колбы соединяют с воздушным холодильником и содержимое нагревают на кипящей водяной бане в течение часа.

Параллельно аналогичные процедуры проводят с холостой пробой (без конденсата, полученного в части I работы).

После охлаждения анализируемой и холостой проб к ним добавляют по 2–3 капли индикатора и титруют раствором кислоты известной нормальности до исчезновения окраски.

Рассчитывают КЧ, используя формулу (1), приведённую в ЛР 5.

ЭЧ рассчитывают по формуле

$$EЧ = \frac{56,1(V_0 - V)N}{g}, \quad (7)$$

где  $V_0$  и  $V$  – объёмы кислоты, пошедшие на титрование холостой и анализируемой пробы, мл;  $N$  – концентрация кислоты, экв/л (мэкв/мл);  $g$  – масса навески анализируемого вещества, г.

Идентифицировать химическую природу полученного конденсата можно по температуре кипения и молекулярной массе вещества. Температуру кипения определяют, поместив некоторое количество конденсата в колбу Вюрца и установив термометр так, чтобы ртутный шарик находился на 2–3 см ниже бокового отвода. Содержимое колбы нагревают до кипения (под вытяжкой!) и измеряют температуру паров, после установления постоянного значения. Молекулярную массу конденсата рассчитывают по формуле (2) в ЛР 5.

В остатки конденсата добавляют 0,1 г гидрохинона и сдают лаборанту.

### Вопросы

1. Дать общую характеристику физических, химических и эксплуатационных свойств полиметилметакрилата.

2. Какие основные виды деструкции полимеров известны, какие факторы их обуславливают?

3. Какие факторы определяют преимущественное направление процесса термодеструкции карбоцепных полимеров и природу продуктов деструкции?

4. Написать схемы основных стадий процесса термодеструкции по закону случая.

5. Написать схемы основных стадий процесса термодеструкции по механизму деполимеризации.

6. Как связаны термодинамические закономерности радикальной полимеризации с термостабильностью полимеров?

7. Что означают такие показатели как, бромное число, кислотное число, эфирное число и число омыления?

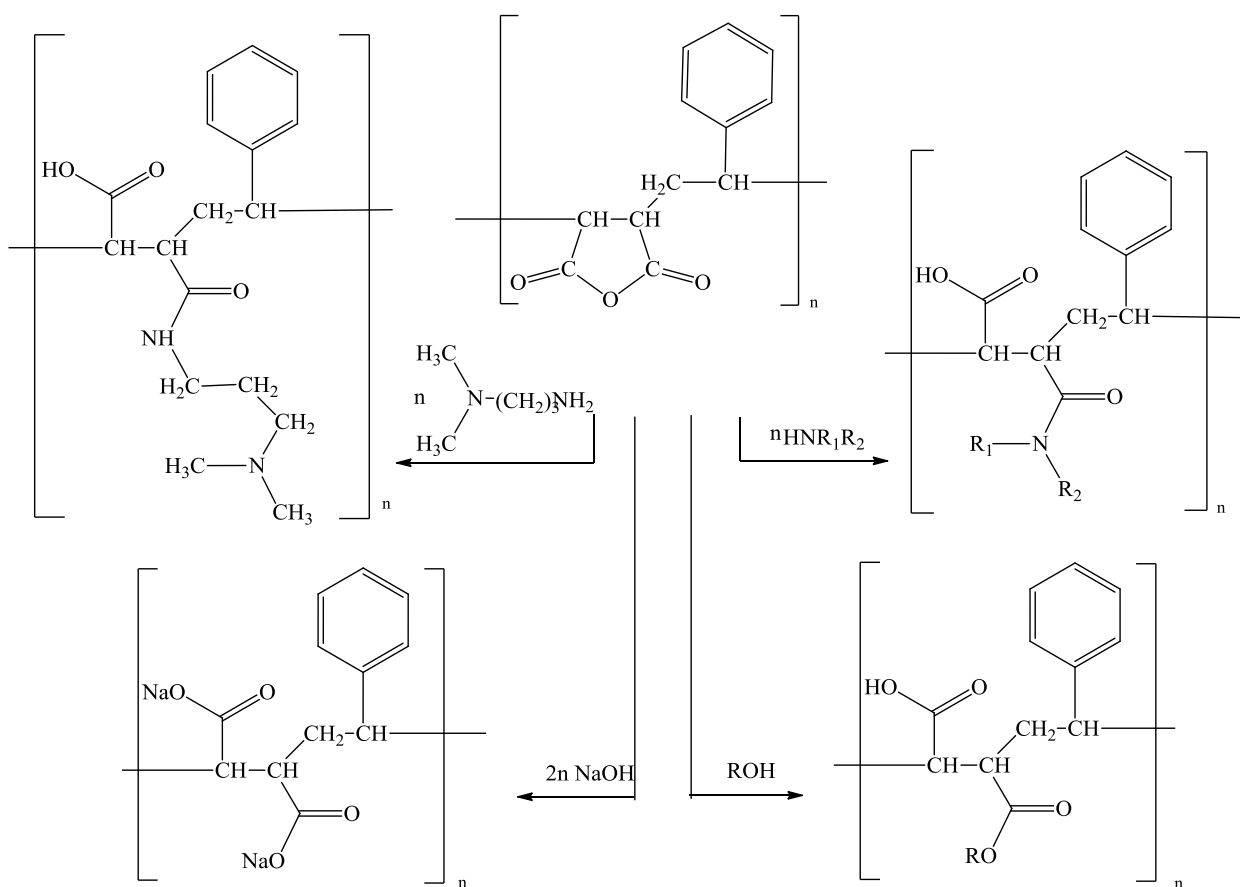
**Литература** [1, 4]

## Лабораторная работа 9

### ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СТИРОМАЛЯ

**Цель:** Получить представления об изменении свойств полимера в результате полимераналогичных превращений: синтезировать поликатионит и полиамфолит.

В связи с высокой реакционной способностью ангидридного цикла, стиромаль легко вступает в полимераналогичные реакции с различными нуклеофильными агентами. Чаще всего для этой цели используют амины, щелочи и спирты:



## А. Омыление стиромалья

### Реактивы и материалы

Стиромаль – 2 г;  
гидроокись натрия – 4 г;  
вода дистиллированная – 50 мл;  
2 N водный раствор сильной кислоты\* – 200 мл;  
0,1 N водный раствор сильной кислоты – 100 мл;  
спирт этиловый – 40 мл;  
лёд – 250 г;  
бумага фильтровальная;  
0,1 N водный раствор калия гидроокиси – 100 мл;  
индикатор – фенолфталеин.

\* – Вид сильной кислоты указывает преподаватель.

### Посуда и инструменты

колба коническая на 100 мл, снабжённая воздушным холодильником;  
цилиндр мерный на 100–200 мл;  
стакан или колба плоскодонная на 300 мл;  
пипетка мерная на 20 мл;  
бюретка на 25 мл;  
колба Бунзена;  
воронка Бюхнера;  
шпатель.

### Приборы и оборудование:

водяная баня;  
электроплитка;  
весы лабораторные с разновесами;  
вакуум-насос.

### Порядок выполнения работы

В одnogорлую колбу, снабжённую воздушным холодильником, помещают 50 мл воды, при перемешивании порциями добавляют 4 г (0,1 моль) NaOH. После образования раствора к нему добавляют 2 г (0,01 экв.) стиромалья. Смесь нагревают на водяной бане, периодически перемешивая, до полного растворения осадка. Реакционную массу охлаждают и совмещают с 200 мл охлаждённого на водно-ледяной бане 2 N водного раствора сильной кислоты. Выпавший осадок отделяют фильтрованием, промывают дважды 20 мл спирта, и сушат на воздухе. Определяют выход продукта.

Полноту омыления количественно оценивают по значению КЧ. Для этого полученный продукт анализируют следующим образом. Навеску продукта в количестве 0,1–0,15 г, взятую с точностью до 0,0001 г, растворяют в точно 20 мл 0,1 N водного раствора калия гидроокиси, добавляют 2–3 капли индикатора и титруют 0,1 N водным раствором кислоты. КЧ рассчитывают с использованием формулы (1), приведённой в ЛР 5. По результатам анализа определяют также эквивалентную массу

(массу, приходящуюся на одну титруемую группу) продукта. Для этого используют формулу (2) из ЛР 5.

### **Б. Аминолиз стиромалья**

Для получения неструктурированного полиамфолита – полимера, содержащего функциональные группы кислотного и основного характера, аминолиз следует проводить диаминами. При этом необходимо создать условия, исключая образование сетчатых структур: значительный избыток диамина, или использование диаминов с одной третичной аминогруппой.

Внимание! Перед работой с органическими аминами обратить внимание на особенности их действия на организм человека, а также такие свойства, как способность активно поглощать из воздуха влагу и углекислый газ.

Работу проводят в вытяжном шкафу.

### **Аминолиз пиперазином**

#### **Реактивы и материалы**

Стиромаль – 2 г;

пиперазин – 1,7 г;

вода дистиллированная – 100 мл;

растворитель апротонный, смешивающийся с водой\* – 50 мл;

спирт этиловый – 100 мл;

бумага фильтровальная.

\* – Вид растворителя указывает преподаватель.

#### **Посуда и инструменты:**

колба трёхгорлая на 250–300 мл с мешалкой, термометром и капельной воронкой;

цилиндр мерный на 50 мл;

воронка стеклянная;

воронка капельная;

стакан на 50–100 мл;

чашка выпарная на 300 мл;

воронка Шотта или Бюхнера;

шпатель.

#### **Приборы и оборудование:**

водяная баня;

электроплитка;

весы лабораторные с разновесами;

вакуум-насос;

термошкаф.

#### **Порядок выполнения работы**

Собирают установку и проверяют качество сборки, как описано в ЛР 1. В колбу загружают 1,7 г (0,02 моль) пиперазина, 25 мл растворителя и перемешивают до образования раствора. Одновременно с растворением пиперазина, в стакане готовят раствор 2 г (0,01 экв.) стиромалья в 30 мл того

же растворителя. После полного растворения реагентов раствор из стакана переносят в капельную воронку, и при перемешивании по каплям добавляют к раствору пиперазина в течение 10–15 мин. Наблюдается выпадение осадка. Остатки раствора на стенках капельной воронки смывают 5 мл растворителя в реакционную массу.

Реакционную массу нагревают при перемешивании до 40–45 °С и через капельную воронку по каплям к ней добавляют дистиллированную воду до растворения осадка.

Раствор упаривают, не доводя до кипения, до остаточного объёма 30–40 мл, и осаждают полимер добавлением спирта или растворителя в несколько приёмов, каждый раз декантируя с осаждаемой массы раствор и тщательно промывая осадок после добавления очередной порции осадителя. После достижения рассыпчатой консистенции осадка остатки жидкости удаляют фильтрованием под вакуумом, и сушат на фильтровальной бумаге в термощкафу при 60 °С до постоянной массы. Определяют выход.

Хранят в герметичной упаковке.

### **Аминолиз 3-диметиламинопропиламин (ДМАПА)**

Реактивы и материалы, посуда и инструменты, приборы и оборудование – те же, что и для аминолиза пиперазином. Исключение – вместо пиперазина используют 1,12 г (1,36 мл, 0,011 моль) ДМАПА. Навеску ДМАПА целесообразно отбирать пипеткой градуированной на 2 мл.

Порядок выполнения работы аналогичен аминированию пиперазином.

Степень аминирования стиромалея определяют методом потенциометрического титрования. Методика анализа приведена в ЛР 15. В данном случае для анализа используют навеску 0,1 г продукта, взятую с точностью до 0,0001 г, а к пробе вместе с 10 мл 0,1 N раствора сильной кислоты добавляют 15–20 мл воды, чтобы рабочие части электродов были полностью погружены в анализируемый раствор. Для повышения точности определения точек эквивалентности, соответствующих окончанию титрования карбоксильных и аммониевых групп, рекомендуется представить потенциометрическую кривую в дифференциальном виде, как зависимость  $(\text{pH}_{i+1} - \text{pH}_i)/(V_{i+1} - V_i)$  от  $[V_i + (V_{i+1} - V_i)/2]$ , где  $\text{pH}_i$  и  $\text{pH}_{i+1}$  – два ближайших значения pH, соответствующие двум ближайшим значениям объёмов добавленного титранта  $V_i$  и  $V_{i+1}$ .

### **Вопросы**

1. Охарактеризовать сополимер стирола и малеинового ангидрида с точки зрения особенностей макромолекулярного строения и объяснить их причины.

2. Где используют полимераналоги стиромалея и как это связано с особенностями их химического строения? Привести примеры химических структур.

3. Какие крупнотоннажные синтетические полимерные материалы получают путём полимераналогичных превращений?

4. Какие практически значимые искусственные полимеры являются продуктами полимераналогичных превращений?

5. Какие синтетические полимеры могут быть получены исключительно полимераналогичными превращениями и почему?

6. Для какой группы полимерных материалов полимераналогичные превращения являются основой их получения, а также использования? Написать схемы реакций.

7. Привести схемы типичных реакций полимераналогичных превращений стиромалея.

**Литература** [1, 5]

## Лабораторная работа 10

### ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НА ПРИМЕРЕ ИОНООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ В СИНТЕТИЧЕСКИХ ИОНИТАХ

#### **Цель**

Ознакомиться с основными свойствами синтетических ионитов и приёмами работы с ними. Получить представления о характерных особенностях протекания ионообменных процессов в синтетических полимерных ионитах. Построить выходную кривую сорбции.

#### **Реактивы и материалы:**

хлорид меди гидрат\* – 1 г (в пересчёте на безводный продукт);  
тринатрийфосфат 12-водный – 4 г (в пересчёте на 100 %-й продукт);  
сильная кислота\*\* 3,5 %-я, чда – 150 мл;  
гидроокись натрия, 4 %-й водный раствор, чда – 150 мл;  
0,1 N водный раствор сильной кислоты\* – 0,5 л;  
0,1 N водный раствор NaOH – 0,5 л;  
индикатор фенолфталеин;  
индикатор метилоранж;  
вода дистиллированная – 5 л.  
сульфокатионит КУ 2-8 – 25 см<sup>3</sup>;  
анионит АВ-17 – 25 см<sup>3</sup>.

\* - хлорид меди можно заменить ацетатом меди

\*\* – тип сильной кислоты указывает преподаватель

#### **Посуда и инструменты:**

установка для ионного обмена в сборке – 2 шт.;  
ёмкости стеклянные на 50 мл – 10 шт.;  
бюретка на 25 мл – 2 шт.;  
пипетка мерная на 10 мл – 2 шт.;  
конус на 50–150 мл – 2 шт.;  
цилиндр мерный на 50 мл – 2 шт.;

цилиндр мерный на 500 мл;  
 стакан химический или мензурка на 500 мл – 2 шт.;  
 колба мерная на 250 мл. – 2 шт.;  
 воронка с широким носиком – 2 шт.,  
 воронка Бюхнера или Шотта;  
 вакуумный насос;  
 колба Бунзена;  
 шпатель;  
 прут из нержавеющей стали Ø 1,5–2 мм и длиной 50 мм – 2 шт.

### Приборы и оборудование:

штангенциркуль;  
 линейка измерительная;  
 весы лабораторные с разновесами;  
 секундомер или часы.

### Порядок выполнения работы

#### 1. Кондиционирование

Перед использованием все товарные формы ионитов подлежат подготовке – кондиционированию. Кондиционирование предпочтительно проводить непосредственно в колонке, в которой ионит будет эксплуатироваться.

Сульфокатионит КУ 2-8. Для перевода катионита в Н-форму через его слой пропускают 3,5 %-й водный раствор сильной кислоты в количестве 3 объёма слоя (ОС) со скоростью 2–4 ОС/ч. Затем слой отмывают пропусканием дистиллированной воды: сначала медленным – 3–4 ОС в течение часа, затем быстрым – 3–6 ОС в течение 10–15 мин.

Анионит АВ 17-8. Для перевода анионита в ОН-форму через его слой пропускают 4 %-й водный раствор NaOH в количестве 4 ОС со скоростью 2–4 ОС/ч. Режим отмывки аналогичен режиму для сульфокатионита.

#### 2. Подготовка лабораторной установки к работе

Установка для проведения работы (рис. 7) состоит из ионообменной колонки 1, заполненной ионитом 2, напорной ёмкости для элюента 3, регулировочного винтового зажима 4, дозатора 5 и мерного цилиндра-приёмника элюата 6.

Предварительно кондиционированный ионит в количестве около 20 см<sup>3</sup> отделяют от поверхностной влаги на воронке Бюхнера (Шотта) с помощью насоса в течение 5–7 мин. Затем ионит переносят в стакан. Мерным цилиндром отмеряют точное количество дистиллированной воды

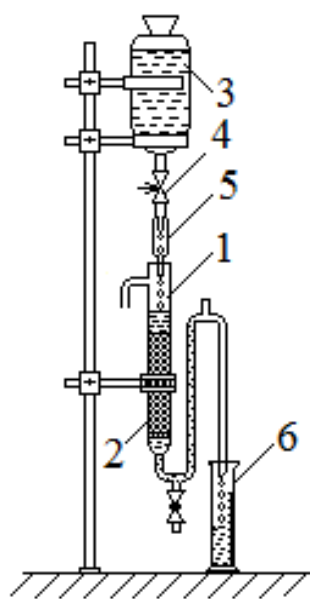


Рис. 7. Установка для ионного обмена

(200–500 мл) и приливают частями к иониту. Объем разовой заливки воды в стакан с ионитом должен обеспечивать возможность получения водно-ионитной пульпы при перемешивании. Загрузку ионита в колонку осуществляют в несколько приёмов в виде пульпы через воронку с широким носиком, предварительно взмучивая слой ионита. Воду, прошедшую через колонку, количественно собирают для последующего определения свободной воды в слое. При этом вливаемая вода должна проходить через фильтрующую перегородку, а слой жидкости над ионитом не должен доходить до бокового перелива. При необходимости её повторно используют для количественного переноса ионита в колонку. Образовавшиеся в слое пустоты и неровности на поверхности слоя удаляют с помощью металлического прута. Для необходимого уплотнения ионита, при заливке пульпы в колонку желательна слегка постукивать пальцами или обрезиненной палочкой по стенкам колонки.

Для уточнения объёма слоя ионита его высоту измеряют линейкой с точностью до миллиметра, а внутренний диаметр колонки (для вычисления площади сечения) измеряют штангенциркулем. Верхний уровень слоя ионита отмечают маркером.

Объем свободной жидкости в колонке определяют по разнице исходного и количественно собранного после загрузки ионита объёмов воды.

### 3. Приготовление рабочих растворов (элюентов).

Для работы с КУ 2-8 готовят 250 мл 0,05 N водного раствора соли меди. Для этого навеску 0,84 г (в пересчёте на безводный  $\text{CuCl}_2$ ) переносят в мерную колбу на 250 мл, растворяют дистиллированной водой и доводят объём до метки.

Для работы с АВ 17-8 готовят 250 мл 0,1 N водного раствора тринатрийфосфата. Для этого навеску 3,17 г (в пересчёте на 100 %-й  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) переносят в мерную колбу на 250 мл, растворяют и доводят объём до метки.

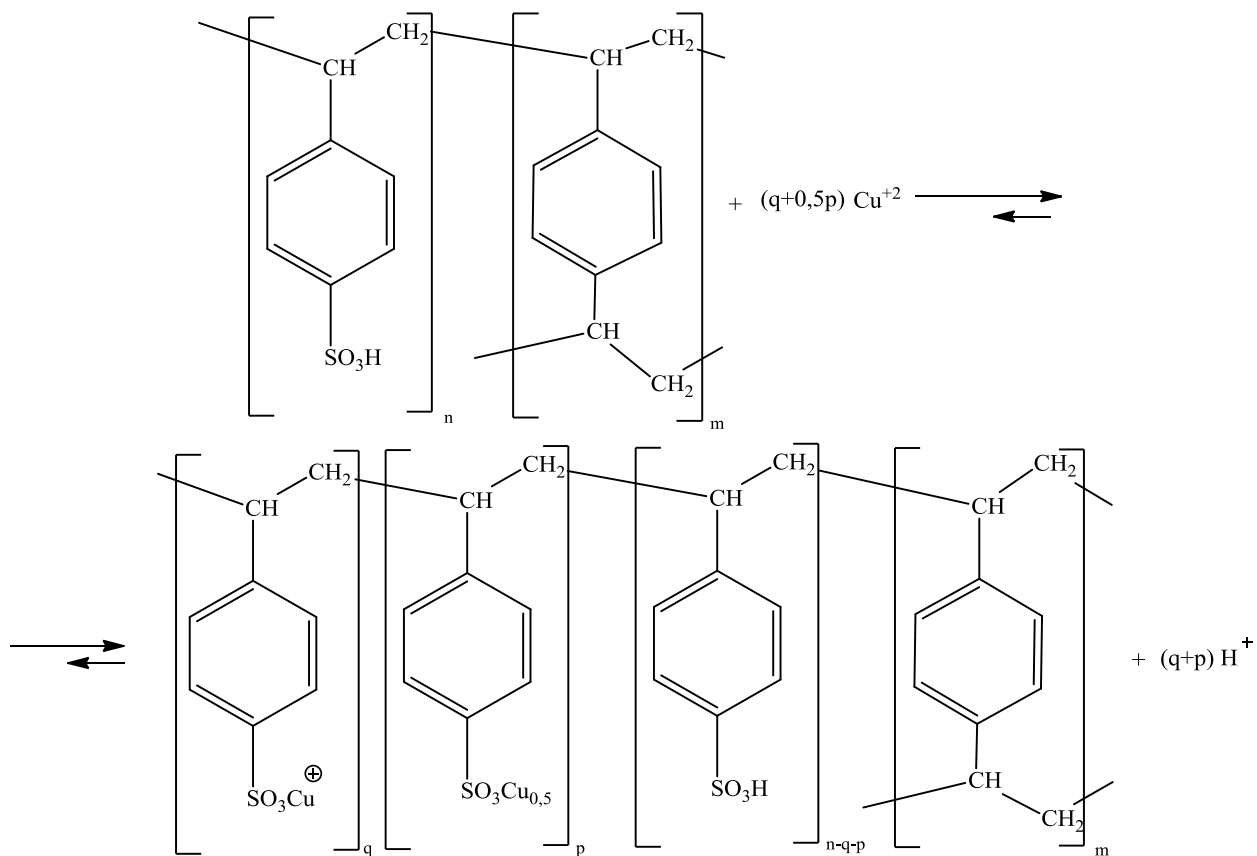
### 4. Выполнение эксперимента

Для установки средней скорости элюирования 6 ОС/ч предварительно калибруют дозатор. Для этого через него отмеряют точное количество элюента (4–5 мл), считая при этом капли. Определяют соотношение между количеством капель и объёмом раствора, а также необходимое количество капель за определённое время, которое соответствует заданной скорости подачи элюента. (Например, если по результатам замеров 4 мл раствора соответствует 120 каплям, то при ОС 20  $\text{см}^3$  для средней скорости подачи элюента 6 ОС/ч (т.е. – 120  $\text{см}^3/\text{ч}$ ) необходимо дозировать 60 капель/мин). Необходимую скорость подачи раствора регулируют с помощью винтового зажима.

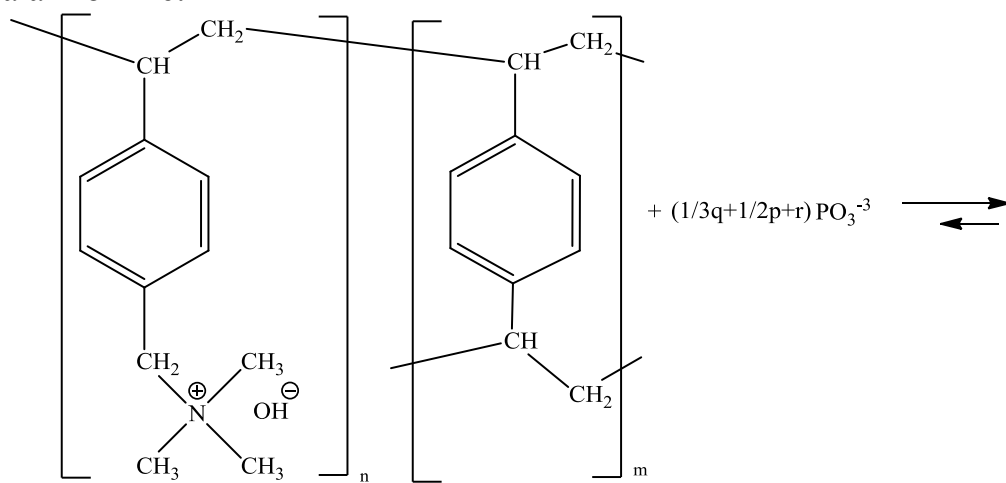
При пропускании через слой ионита раствора с поглощаемым ионом имеют место следующие ионообменные реакции:

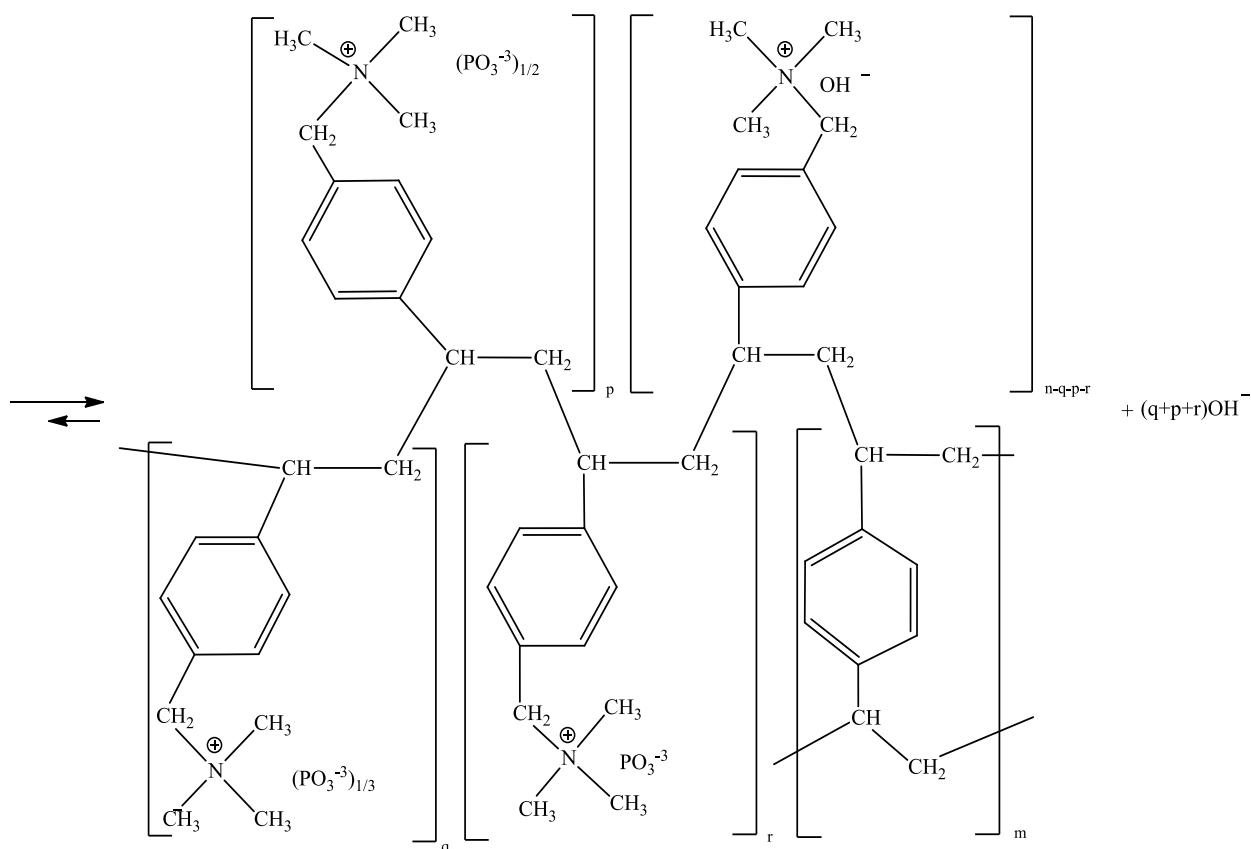
на сульфокатионите:





на анионите:





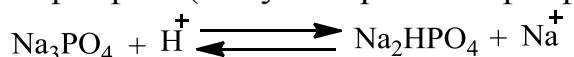
Как видно из приведённых схем, количество ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  в элюатах (при катионировании и анионировании соответственно) эквивалентно количествам ионогенных центров ионитов, принявших участие в процессах связывания извлекаемых из элюентов ионов.

После установки требуемой скорости подачи элюента, в мерный цилиндр-приёмник собирают порции элюата и переливают каждую в отдельную стеклянную ёмкость. Объём первой порции равен объёму свободной жидкости в колонке. Последующие порции собирают в количестве 20–40 мл. Объём каждой порции записывают. От каждой порции отбирают аликвоту 10 мл для последующего анализа титрованием.

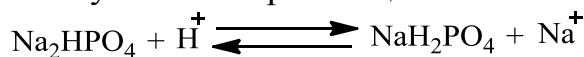
При работе с сульфокатионитом КУ 2-8 аликвоту титруют 0,1 N NaOH в присутствии индикатора метилоранжа до перехода окраски из красной в жёлто-оранжевую (pH 3,1–4,4), и далее – в присутствии фенолфталеина до окрашивания раствора в розоватый цвет (pH 8,2–10,0). Записывают количество титранта до точек эквивалентности в присутствии метилоранжа и фенолфталеина. Первая точка эквивалентности соответствует нейтрализации ионов  $\text{H}^+$ , образованных при связывании ионов  $\text{Cu}^{+2}$ . Вторая точка эквивалентности появляется, когда имеет место т.н. проскок иона меди, соль которой имеет свойства слабой кислоты. Последние пробы желательно контролировать на присутствие ионов меди качественной реакцией...

При работе с анионитом АВ 17-8 аликвоту титруют 0,1 N раствором сильной кислоты: сначала в присутствии фенолфталеина до обесцвечивания, и далее – в присутствии метилоранжа – до перехода окраски из жёлто-оранжевой в красную. Записывают количество титранта до точек

эквивалентности в присутствии фенолфталеина и метилоранжа. Первая точка эквивалентности отвечает нейтрализации замещённых при элюировании ионов  $\text{OH}^-$  и тринатрийфосфата (в случае проскока фосфат-аниона) по схеме:



Вторая точка эквивалентности имеет место в случае проскока фосфат-иона и отвечает второй ступени нейтрализации:



В процессе элюирования наблюдают за слоем ионита и отмечают изменения объёма, окраски, образование и перемещение фронта сорбции. Характер изменений с привязкой их к количеству пропущенного через колонку элюента фиксируют и отражают в отчёте.

### Обработка результатов

По полученным результатам титрования определяют концентрацию  $[C]$  кислоты (сульфокатионит) или основания (анионит) ( $\text{мэкв/см}^3$ ) в пробах элюата:

$$[C] = \frac{NV}{V_{\text{al}}}, \quad (8)$$

где  $N$  – нормальность титранта;  $V$  – объём титранта до точки эквивалентности;  $V_{\text{al}}$  – объём аликвоты.

Если при анализе проб найдено две точки эквивалентности, то расчёт делают для каждой.

Строят т.н. выходную кривую – графическую зависимость текущей концентрации анализируемого в элюате иона от объёма прошедшего через колонку раствора. Концентрация в первой пробе соответствует нулевому объёму, и её значение откладывают на оси ординат. Поскольку все последующие рассчитанные концентрации являются средними значениями, то на графике их величины следует привязывать к серединам участков соответствующих порций на оси абсцисс. Для наглядности на график наносят прямую, соответствующую концентрации элюента. При связывании поливалентных ионов, как это имеет место в данной работе, соотношение связанных ионов и активных центров ионитов, принявших в этом участие, может изменяться во времени. При построении выходной кривой это проявится в нарушении эквивалентности между ионами, поглощаемыми из элюента и замещаемыми ионами ионита.

### Вопросы

1. По каким основным признакам классифицируют иониты?
2. Какими основными показателями характеризуют иониты?
3. Какие основные физические и химические свойства присущи ионитам?
4. В чем состоит принципиальное отличие катионитов, анионитов и амфолитов?

5. Какие основные методы получения катионитов и анионитов известны? Привести схемы реакций.

6. В каких отраслях, и каким образом в основном применяются иониты?

7. Какие новые области применения ионообменных материалов известны?

**Литература** [1, 3–5, 8]

# ЧАСТЬ III. ОСНОВЫ ФИЗИКОХИМИИ ПОЛИМЕРОВ

## Лабораторная работа 11

### ИЗУЧЕНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ДЕФОРМИРОВАННЫХ ЭЛАСТОМЕРАХ

#### Цель

Изучить зависимости времен релаксации напряжения и деформации в высокоэластических полимерных телах от характера механической нагрузки. Ознакомиться с методами количественной оценки характеристик структуры редкосшитых эластомеров по значениям равновесных деформации и напряжения.

#### Реактивы и материалы:

образцы эластомеров в виде лент, жгутов или трубок с постоянным поперечным сечением толщиной 1–2 мм – 3 шт.;

#### Приборы и оборудование:

штатив высотой не менее 1 м с тремя лапами и крючком;

весы электронные с диапазоном измерений от 0 до 5000 г;

секундомер или таймер;

линейка измерительная на 50–60 см;

штангенциркуль;

зажим с крючком – 2 шт.;

грузы с крючками для подвешивания массой 1,5–4 кг – 3 шт.

#### Порядок выполнения работы

#### А. Изучение релаксации напряжения

Установка для изучения релаксации напряжения и деформации (рис. 8) представляет собой штатив 1, на котором с помощью перемещаемого фиксатора закрепляют лапу 2 с крючком для крепления образцов, и две лапы для фиксации измерительной линейки 3. Под лапой 2 на общей опоре со штативом устанавливают электронные весы 4. Образец 5 с помощью крючка одного из винтовых зажимов 6 на концах образца закрепляют на лапе 2, а на крючок другого зажима подвешивают груз 7, который, деформируя образец, устанавливают на площадке электронных весов.

1. На концах образца длиной

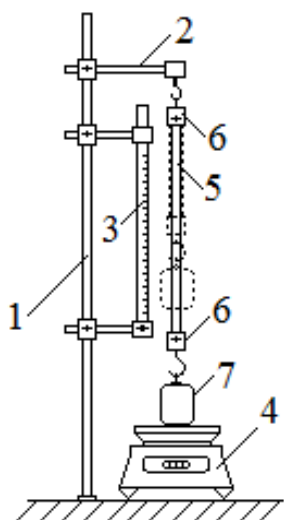


Рис. 8 Установка для изучения релаксационных явлений

200–250 мм закрепляют винтовые зажимы. В средней части образца размечают рабочий участок длиной  $l_0$  100 мм. Измеряют штангенциркулем не менее чем в трёх местах размеры профиля образца для расчёта площади поперечного сечения рабочего участка  $S_0$ . Обратите внимание на то, что  $S_0$  для образца в форме трубки - это площадь кольца. За искомую величину принимают минимальное значение.

2. Лапу для крепления образца фиксируют на штативе так, чтобы относительная деформация образца  $\varepsilon$  составляла 100–300 %. С помощью крючков на лапе и фиксаторе закрепляют образец. Под образцом устанавливают весы так, чтобы центр тяжести груза, подвешенного к нижнему зажиму образца, соответствовал центру площадки весов.

3. Выбранный для эксперимента груз взвешивают с точностью до 1 г, величину массы груза  $m_0$  (кг) записывают. Затем груз подвешивают к нижнему зажиму образца и устанавливают его в центральной части площадки весов, одновременно включая секундомер. Через определённые промежутки времени  $t$  записывают показания весов  $m_i$  (кг) где  $t$  – время с момента деформирования образца до замера. Показания весов снимают: в течение первой минуты – через каждые 15 с, в течение последующих 5 минут – каждую минуту и далее – каждые 2 минуты. Измерения заканчивают, когда показания весов практически не меняются.

Внимание! Некоторые модели электронных весов запрограммированы на автоматическое выключение, если нагрузка на весы не изменяется в течение некоторого времени. Поэтому, когда показания весов изменяются медленно, следует каждую минуту обнулять их, учитывая это при определении истинного значения  $m_i$ . Также для поддержания весов в рабочем состоянии допускается периодическая их активация посредством лёгкого кратковременного надавливания на площадку весов.

4. Не снимая образца, измеряют и записывают равновесную длину рабочего участка деформированного образца  $l_{\max}$

5. Аналогично, в зависимости от установочного задания преподавателя, испытывают остальные образцы при неизменном положении лапы 2 на штативе, или тот же образец при других значениях относительной деформации.

### **Б. Изучение релаксации деформации**

При изучении релаксации деформации, в отличие от изучения релаксации напряжения, весы за ненадобностью убирают с опоры штатива и используют только для предварительного взвешивания грузов.

1. Лапу 2 установки закрепляют в максимальном верхнем положении. Далее выполняют процедуры в соответствии с п. 1 раздела А, за исключением того, что длина образца 100–150 мм, а длина рабочего участка  $l_0$  составляет 50 мм.

2. Образец закрепляют на лапе штатива, измерительную линейку устанавливают относительно образца таким образом, чтобы при деформации образца рабочий участок попадал в интервал измерения. К нижнему концу

образца подвешивают предварительно взвешенный с точностью до 1 г груз, и, придерживая, по возможности быстро переводят его в свободно висящее положение. Одновременно с деформацией включают секундомер.

3. Через 15 с фиксируют длину рабочего участка  $l_t$ . План выполнения замеров во времени может быть принят в соответствии с п. 3 раздела А.

4. Аналогично, в зависимости от установочного задания преподавателя, испытывают остальные образцы с одним и тем же грузом, или тот же образец с разными грузами.

### Обработка результатов

**Раздел А.** Величину напряжения в образце в каждый момент времени  $\sigma_t$  (Па) определяют как

$$\sigma_t = \frac{F_{el(t)}}{S_0}, \quad (9)$$

где  $F_{el(t)}$  – эластическая сила (Н), противодействующая деформации образца в момент времени  $t$  (с);  $S_0$  – начальная площадь поперечного сечения образца ( $m^2$ ).

$$F_{el(t)} = (m_0 - m_t)g, \quad (10)$$

где  $g$  – ускорение свободного падения,  $m \cdot c^{-2}$ .

По рассчитанным значениям строят графическую зависимость  $\sigma_t$  от  $t$ . Экстраполируя кривую на ось ординат, находят значение  $\sigma_0$  – напряжения в образце в момент времени  $t = 0$ . Экстраполяцией кривой на ее воображаемый горизонтальный участок находят значение равновесного напряжения в образце  $\sigma_\infty$ .

По полученным экспериментальным данным находят время релаксации с помощью уравнения Максвелла:

$$\sigma_t = \sigma_0 e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (11)$$

где  $\sigma_0$  и  $\sigma_t$  – соответственно напряжения в начальный момент времени и в момент времени  $t$ ;  $\tau$  – эффективное время релаксации (время с момента наложения на образец постоянной деформации, за которое напряжение в нем снизится в  $e$  раз).

Для этого выражение (3) логарифмируют и строят графическую зависимость  $\ln \sigma_t$  от  $t$ . Значение  $\tau$  находят по тангенсу угла наклона прямой, равному  $1/\tau$ .

По равновесным значениям напряжения и деформации в области малых и средних деформаций можно рассчитать такие количественные характеристики структуры редкосшитых эластомеров, как объемная плотность межузельных отрезков макромолекулярных цепей  $\vec{N}$  и средняя масса участков макромолекулярных цепей между узлами сшивки  $\vec{M}$ . Для этого используют формулы Уолла:

$$\sigma_\infty = \vec{N}kT \left( \lambda_\infty - \frac{1}{\lambda_\infty^2} \right), \quad (12)$$

где  $\sigma_\infty$  – равновесное напряжение в образце, Па;  $\vec{N}$  – объёмная плотность межузельных отрезков макромолекулярных цепей (количество отрезков цепей между двумя узлами трёхмерной сетки в единице объёма эластомера), ( $\text{м}^{-3}$ );  $\rho$  – плотность эластомера,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $k$  – постоянная Больцмана  $1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К;  $T$  – температура, К;  $\lambda_\infty$  – относительная длина деформированного образца в равновесном состоянии:  $\lambda_\infty = l_{\text{max}}/l_0$ .

$$\sigma_\infty = \frac{\rho RT}{\vec{M}} \left( \lambda_\infty - \frac{1}{\lambda_\infty^2} \right), \quad (13)$$

где  $\vec{M}$  – средняя масса межузельного участка макромолекулярной цепи,  $\text{кг}/\text{моль}$ ;  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $8,31$  Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$ .

**Раздел Б.** Строят графическую зависимость  $l_t$  от  $t$ . Экстраполируя кривую на ось ординат и на воображаемый горизонтальный участок кривой, определяют соответственно  $l_t$  в момент времени  $t = 0$ , и равновесное значение длины рабочего участка  $l_\infty$ .

Рассчитывают значения относительной деформации:

$$\varepsilon_t = \frac{l_t - l_0}{l_0} 100; \quad (14)$$

где  $\varepsilon_t$  – относительная деформация в момент времени  $t$ .

Для определения времени релаксации деформации можно воспользоваться уравнением, аналогичным уравнению Максвелла, заменив в нем напряжения на соответствующие деформации. С учетом того, что используют данные испытаний образцов под нагрузкой, а не после ее снятия, следует сделать оговорку, что в данном случае под временем релаксации деформации понимают время перехода образца из начального мгновенно-деформированного состояния в состояние равновесной деформации. В этом случае выражение следует использовать в таком виде:

$$\varepsilon_t - \varepsilon_0 = (\varepsilon_\infty - \varepsilon_0) e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (15)$$

где  $\varepsilon_0$  – относительная деформация при  $t = 0$ ;  $\varepsilon_\infty$  – равновесная относительная деформация.

После логарифмирования и несложного преобразования выражение (15) приобретает вид, позволяющий найти время релаксации путем построения графической зависимости  $\ln[(\varepsilon_t - \varepsilon_0)/(\varepsilon_\infty - \varepsilon_0)]$  от  $t$ . Тангенс угла наклона прямой равен обратной величине времени релаксации  $\tau$ .

### Вопросы

1. Какие физические и фазовые состояния характерны для полимеров, в чем состоит их принципиальное отличие?
2. Какие внутренние и внешние факторы влияют на физическое состояние полимеров?
3. Как можно определить переход полимера из одного физического состояния в другое?
4. Каковы основные отличительные признаки высокоэластического состояния от других физических состояний полимеров?



5. В чём суть механизма реализации высокоэластической деформации полимеров?

6. Какие виды механических релаксационных явлений имеют место в высокоэластических полимерах и в чем их суть?

7. От чего может зависеть величина механического напряжения в полимере при фиксированной величине деформации?

**Литература** [1–2, 6–7, 9, 12, 16]

## Лабораторная работа 12

### ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОЦЕССА НАБУХАНИЯ СТРУКТУРИРОВАННОГО ПОЛИМЕРА

#### **Цель**

Изучить кинетические закономерности набухания вулканизованного каучука в органическом растворителе. Рассчитать среднюю массу участков макромолекулярных цепей между узлами сшивки.

#### **Реактивы и материалы**

растворитель: бензин (изооктан), этилацетат или дихлорэтан – 20 см<sup>3</sup>;  
образец полимера (как правило, вулканизованного каучука) – до 1 г;  
кусочек тонкой медной проволоки – 6–7 см;  
фильтровальная бумага.

#### **Посуда и инструменты**

бюксы с притертыми крышками на 25 мл – 2 шт.;  
остро заточенный нож;  
пинцет.

#### **Приборы и оборудование:**

секундомер;  
микрометр;  
весы аналитические, разновесы.

#### **Порядок выполнения работы**

1. Образец в виде прямоугольника предварительно вырезают из плоского куска резины толщиной 2–3 мм, тщательно измеряют размеры и рассчитывают объем образца  $v_0$ .

2. На аналитических весах определяют начальную массу образца  $m_0$ . Затем образец закрепляют на проволоке, свободному концу которой придают форму полукольца-подставки, помещают в бюксу для взвешивания, бюксу закрывают крышкой и определяют начальную массу образца с проволокой и бюксой  $m'_0$ .

3. Растворитель, указанный преподавателем, заливают в бюксу для набухания. Туда же с помощью пинцета помещают образец проволоочной подставкой вниз так, чтобы образец был полностью погружен в жидкость, а

его поверхности не касались стенок и дна бюксы. Сразу же включают секундомер и бюксу закрывают.

4. Через 5 мин после погружения образец извлекают из растворителя, быстро удаляют с его поверхности остатки жидкости фильтровальной бумагой, одновременно остановив секундомер, сразу же образец помещают в бюксу для взвешивания, плотно закрывают крышкой, после чего бюксу взвешивают на аналитических весах, определяя массу набухшего образца с проволокой и бюксой  $m'_1$ .

5. После взвешивания образец с проволочной подставкой возвращают в бюксу с растворителем, как это делалось вначале эксперимента, и включают секундомер. Процедуры по п. 4 повторяют  $i$  раз, где  $i$  – количество взвешиваний. Причем продолжительности между  $i$ -й и  $(i+1)$ -й выдержками следует установить 10, 15, 20, 30, 30, 30 и т.д. мин, чтобы время набухания образца до каждого замера  $t_i$  составляло соответственно 5, 15, 30, 50, 80, 110 и т.д. мин. Измерения заканчивают, когда значения  $m'_i$  2–3 замеров подряд практически не меняются.

### Обработка результатов

По полученным результатам рассчитывают степень набухания полимера  $\alpha_i$  (в мас. %) в момент времени  $t_i$ :

$$\alpha_i = \frac{m'_i - m'_0}{m_0} 100, \quad (16)$$

и строят графическую зависимость степени набухания от времени, находят значение максимальной степени набухания  $\alpha_{\max}$ . По найденным данным графическим способом находят константу набухания  $K$ , используя выражение

$$\frac{\alpha_{\max} - \alpha_i}{\alpha_{\max}} = e^{-Kt_i}. \quad (17)$$

Для этого (17) представляют в более удобном для графической интерпретации логарифмическом виде и строят графическую зависимость  $\ln \frac{\alpha_{\max} - \alpha_i}{\alpha_{\max}}$  от  $t_i$ , а  $K$  находят по тангенсу угла наклона прямой.

По Флори, среднечисловую массу участков макромолекулярных цепей между узлами сшивки  $\bar{M}$ , г/моль, можно рассчитать по формуле

$$\bar{M} = - \frac{\rho_2 \bar{V}_1 \left( \varphi_2^{\frac{1}{3}} - \frac{\varphi_2}{f} \right)}{\ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 + \chi_1 \varphi_2^2}; \quad (18)$$

где  $\rho_2$  – плотность полимера, г/см<sup>3</sup>;  $\varphi_2$  – объемная доля полимера;  $\bar{V}_1$  – парциальный мольный объем растворителя, см<sup>3</sup>/моль;  $f$  – функциональность сетки (в случае вулканизованных каучуков  $f = 2$ );  $\chi_1$  – параметр Флори-Хаггинса (параметр взаимодействия растворителя с полимером).

Величину  $\varphi_2$  можно рассчитать по формуле

$$\varphi_2 = \frac{\frac{m_0}{\rho_2}}{\frac{m_0}{\rho_2} + \frac{m_{\max} - m_0}{\rho_1}}, \quad (19)$$

где  $m_{\max}$  – масса максимально набухшего образца полимера, г;  $\rho_1$  – плотность растворителя, г/см<sup>3</sup>.

В соответствии с теорией Флори-Хаггинса, величину  $\chi_1$  можно рассчитать с помощью выражения

$$\chi_1 = \frac{B\bar{V}_1}{RT} = \frac{(\delta_1 - \delta_2)^2 \bar{V}_1}{RT}, \quad (20)$$

где  $\delta_1$  и  $\delta_2$  – соответственно параметры растворимости растворителя и полимера (по Гильдебранду,  $\delta_i = (\Delta E_i^0 / \bar{V}_i)^{0,5}$ , где  $\Delta E_i^0 / \bar{V}_i$  – плотность энергии когезии  $i$ -го компонента смеси).

Для различных систем растворитель – полимер значения  $\chi_1$  и  $\delta_i$  можно найти в специальной литературе (см. приложения), или рассчитать. Параметр растворимости жидкостей можно найти через скрытую теплоту парообразования:

$$\delta_1 = \left( \frac{I - RT}{V_1} \right)^{0,5}, \quad (21)$$

где  $I$  и  $V_1$  – соответственно энтальпия испарения и мольный объем жидкости.

Для расчета параметра растворимости полимеров наиболее распространенным является метод Смолла, в соответствии с которым

$$\delta_2 = \frac{\rho_2}{M_2} \sum F_j, \quad (22)$$

где  $\sum F_j$  – сумма мольных констант взаимодействия атомных группировок, входящих в составное повторяющееся звено полимера, Дж<sup>0,5</sup> м<sup>-1,5</sup>·моль<sup>-1</sup>;  $\rho_2$  – плотность полимера, кг/м<sup>3</sup>;  $M_2$  – эквивалентная масса полимера (масса составного повторяющегося звена в моль<sup>-1</sup>). Пример расчета  $\delta_1$  и  $\delta_2$  приведен в приложении.

Рассчитав  $\vec{M}$  и разделив полученное значение на  $M_2$ , получают среднюю степень полимеризации участков макромолекулярных цепей между узлами сшивки  $\vec{n}$ .

### Вопросы

1. В чем состоят основные особенности и отличия растворения полимеров от их низкомолекулярных аналогов?
2. Какие факторы влияют на степень набухания полимеров?
3. Какими термодинамическими параметрами можно охарактеризовать совместимость растворителя и полимера?
4. Какими количественными характеристиками и как можно оценить качество растворителя по отношению к полимеру?

5. Что означают первый и второй вириальные коэффициенты в теории Флори-Хаггинса, их практическое значение?

7. Что такое параметр растворимости, плотность энергии когезии и константа Хаггинса, их физический смысл?

Литература [1–2, 6-7, 9, 12, 14]

## ПРИЛОЖЕНИЯ

### Параметры растворимости $\delta$ некоторых растворителей и полимеров

Растворитель	$\delta, \text{МДж}^{0,5} \cdot \text{м}^{-1,5}$	Полимер	$\delta, \text{МДж}^{0,5} \cdot \text{м}^{-1,5}$
<i>n</i> -Гесан	14,6	Полисилоксан	14,6
<i>n</i> -Октан	15,1	Полиизобутилен	15,8
Этилацетат	18,2	Полиизопрен	16,3
Хлороформ	18,6	Полистирол	18,2
Бензол	18,7	Полиметилметакрилат	18,6
Дихлорэтан	19,6	Поливинилацетат	18,8
Тетрагидрофуран	19,8	Поливинилхлорид	19,1
2-Оксопропан	20,2	Полиэтилентерефталат	20,2
Диметилформамид	24,2	Эпоксидиановая смола	21,8
Этанол	26,2	Полиоксиметилен	22,0
Метанол	29,0	Полиамид-66	27,2
Вода	46,4	Полиакрилонитрил	30,8

### Значения параметров Флори-Хаггинса

Полимер	Растворитель	$t, ^\circ\text{C}$	$\chi_1$	
Полистирол	Стирол	23	0,42	
	Хлороформ	23	0,43	
	Толуол	23	0,44	
	Циклогексан		23	0,60
			60	0,48
	Ацетон	23	0,74	
	Гептан	23	1,19	
Гексан	23	2,67		
Натуральный каучук	Циклогексан	25	0,40	
	Бензол	25	0,44	
	Октан	25	0,48	
	Этилацетат	25	0,77	
	Ацетон	25	1,36	
Полиизобутилен	Циклогексан	30	0,42	
	Толуол	30	0,49	
	Бензол	25	0,50	
Поливинилхлорид	Тетрагидрофуран	25	0,36	
	Бутилацетат	53	0,40	
	Ацетон	53	0,60	
	Бензол	76	0,77	

### Константы молекулярного притяжения по Смоллу при 25 °С

Группа	$F_j, \text{Дж}^{0,5} \text{м}^{-1,5} \text{моль}^{-1}$	Группа	$F_j, \text{Дж}^{0,5} \text{м}^{-1,5} \text{моль}^{-1}$
>C<	-190	-O-	143
>CH-	57	-Cl	510-550
-CH <sub>2</sub> -	231	>C=O	562
-CH <sub>3</sub>	438	-C(O)-O-	634
-CH=	227	-C(O)NH <sub>2</sub>	~900
=CH <sub>2</sub>	388	-C(O)NH-	
-C≡C-	454	-O-C(O)-NH-	
-C≡CH	584	-CH(OH)-	
Сопряжение	40-60	-CH(COOH)-	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	1503	--CH(OCOCH <sub>3</sub> )-	
-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	1345	-ONO <sub>2</sub> -	460
C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> -	2312	-S-	
6-членный цикл	195-215	-SH	307
5-членный цикл	215-235	-CF <sub>2</sub> -	
-C≡N	838	≡PO <sub>4</sub>	1020

#### Пример

Оценить вероятность растворения полиакрилонитрила (ПАН) в диметилформамиде (ДМФА) расчётным методом.

#### Решение

Исходные данные:  $M_2$  53;  $\rho_2$  1150 кг·м<sup>-3</sup>;  $M_1$  73;  $\rho_1$  944,3 кг·м<sup>-3</sup>;  $I_1$  47,59 кДж·моль<sup>-1</sup>.

$$\sum F_{j_1} = F_{-\text{CH}_2-} + F_{>\text{CH}-} + F_{-\text{C}\equiv\text{N}} = 231 + 57 + 835 = 1123 \text{ Дж}^{0,5} \text{ м}^{-1,5} \text{ моль}^{-1}$$

В соответствии с (22) параметр растворимости ПАН

$$\delta_2 = \frac{1150}{53} \cdot 1123 = 24367 = 24,4 \text{ МДж}^{0,5} \text{ м}^{-1,5}.$$

В соответствии с (21) параметр растворимости ДМФФ

$$\delta_1 = \left( \frac{47590 - 8,314 \cdot 298}{\frac{73 \cdot 10^{-3}}{944,3}} \right)^{0,5} = 24,1 \text{ МДж}^{0,5} \text{ м}^{-1,5}.$$

Рассчитанные значения  $\delta_1$  и  $\delta_2$  отличаются на 0,3 МДж<sup>0,5</sup> м<sup>-1,5</sup>. Это даёт основания считать ПАН растворимым в ДМФА, что подтверждается экспериментально.

## Лабораторная работа 13

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРОВ ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

#### Цель

Приобрести навыки работы с вискозиметром истечения. Освоить вискозиметрический метод исследования разбавленных растворов полимеров на примере определения молекулярной массы.

#### Реактивы и материалы:

водорастворимый полимер: поливиниловый спирт, полиоксиэтилен – 2–3 г;  
вода дистиллированная – 1 л;  
калька или часовое стекло – 1 шт.;  
трубки резиновые Ø 5–8 мм:  
- длиной 30–40 см – 2 шт.,  
- длиной 4–6 см – 3 шт.;  
фильтр бумажный.

#### Посуда и инструменты:

колба мерная на 50 – 250 мл;  
промывная склянка;  
пипетка на 5 мл – 2 шт.;  
пипетка 20 или 25 мл;  
калька или часовое стекло;  
воронка стеклянная с узким носиком;  
воронка Шотта с крупнопористым фильтром;  
воронка стеклянная с широким носиком;  
стакан на 50 мл – 2 шт.;  
вискозиметр Уббелоде с диаметром капилляра 0,5–0,8 мм;  
шпатель;  
груша резиновая;  
шприц одноразовый на 20 мл – 2 шт.

#### Приборы и оборудование:

термостат;  
водяная баня;  
электроплитка;  
весы с дискретностью измерений 0,01 г;  
секундомер.

#### Порядок выполнения работы

##### 1. Описание установки

Основной частью установки для проведения вискозиметрических исследований является вискозиметр Уббелоде (на рисунке затемнен). Он состоит из цилиндрического резервуара 1 для исследуемой жидкости, который верхней частью соединен с широкой трубкой 2 для залива и отбора жидкости. Нижней частью резервуар через U-образное колено соединен с

трубкой 3 для выравнивания давления над коленом с атмосферным, и трубкой 4, представляющей собой калиброванный капилляр, соединённый верхним концом с двумя последовательно расположенными шарообразными резервуарами: измерительным 5, и вспомогательным 6. Между шарообразными резервуарами, а также между измерительным резервуаром и входом в капилляр нанесены риски *a* и *б* для выполнения замеров.

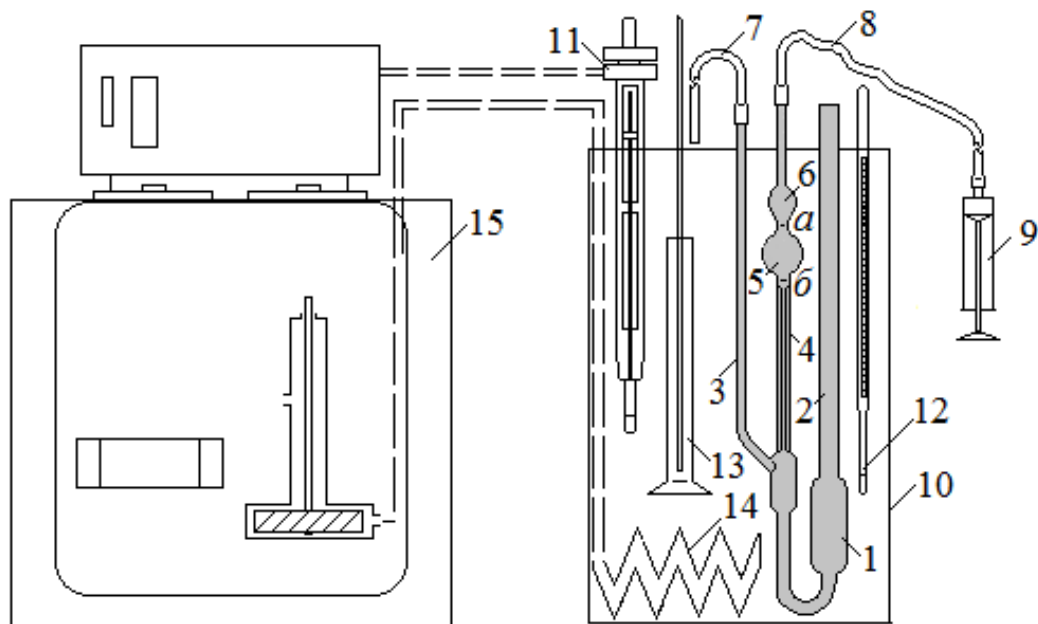


Рис. 9. Установка для вискозиметрических исследований

К верхним концам трубок 3 и 4 присоединены эластичные резиновые трубки 7 и 8. Свободные концы резиновых трубок соединяются с легко отсоединяемым шприцем: трубка 7 – для пневматического перемешивания жидкости в резервуаре 1, трубка 8 – для затягивания жидкости в резервуары 5 и 6.

Вискозиметр помещен в стеклянную цилиндрическую емкость 10 с гладкими стенками (как правило, это емкость для бумажной хроматографии), залитую термостатируемой водой. Емкость снабжена контактным термометром 11, подключенным к блоку управления ультратермостата, контрольным термометром 12, перемешивающим устройством 13 и термостатирующим устройством 14, соединенным с внешним контуром ультратермостата 15.

## 2. Подготовка к выполнению эксперимента

Вискозиметр и мерная колба для приготовления раствора полимера должны быть сухими.

Включение термостата и перемешивающего устройства, как правило, выполняет лаборант или преподаватель перед началом занятий.

В соответствии с установочным заданием преподавателя, готовят раствор полимера концентрацией 1–2 г/дл. Навеску полимера взвешивают на

лабораторных весах с точностью до 0,05 г и высыпают в сухую мерную колбу. Остатки полимера на кальке и стенках мерной колбы смывают струей растворителя из промывной склянки. К полимеру, постоянно перемешивая колбу круговыми движениями, добавляют около 30–50 мл растворителя, стараясь предотвратить прилипание частиц полимера к стенкам колбы, и, не прекращая перемешивания, нагревают содержимое колбы на водяной бане, установленной на включенной электроплитке, при 40–70 °С (температура уточняется преподавателем в зависимости от типа полимера и растворителя).

**Внимание!** Нельзя прекращать перемешивание набухшего полимера вплоть до его растворения, т.к. велика вероятность слипания частиц полимера, что сильно затруднит процесс растворения. Также нежелательно допускать прилипания набухших частиц полимера к стенкам колбы.

После полного растворения полимера содержимое колбы охлаждают до комнатной температуры, и доводят содержимое колбы до метки добавлением растворителя. Раствор гомогенизируют многократным переворачиванием плотно закрытой колбы.

Для вискозиметрических исследований растворы полимеров подлежат обязательному фильтрованию. Около 25–30 мл раствора фильтруют через плотный фильтр (воронку Шотта). Растворитель для проведения лабораторной работы в количестве 50–100 мл фильтруют через воронку со складчатым фильтром.

**Внимание!** Результаты измерений искажают попадавшие в капилляр взвешенные частицы и газообразные включения. Отсутствие взвешенных частиц в растворе зависит от качества подготовки к работе вискозиметра, фильтрования раствора и растворителя.

Вискозиметр устанавливают строго вертикально.

Резервуары 1, 5, 6 и капилляр 4 должны иметь одинаковую температуру.

### **3.Выполнение эксперимента**

3.1. Мерной пипеткой на 20–25 мл с помощью резиновой груши отбирают отфильтрованный раствор полимера и заливают в вискозиметр через широкую трубку 2. Раствор следует выливать из пипетки по стенке трубки во избежание нежелательного пенообразования. Перед дальнейшими процедурами содержимое резервуара 1 термостатируют не менее 5 мин.

3.2. Свободный конец трубки 8 надевают на сопло шприца так, чтобы соединение было герметичным, но легко разъединялось большим пальцем руки, в которой держат шприц. Свободный конец трубки 7 сгибают, отсекая контакт трубки 3 с внешней атмосферой. Сгиб вместе со шприцом держат в одной руке. Плавно выдвигая свободной рукой шток шприца, заполняют раствором трубку 4 до верха резервуара 6. Затем отсоединяют резиновую трубку 8 от сопла шприца, после чего отпускают сгиб трубки 7.

**Внимание!** Следует придерживаться указанного порядка восстановления контакта трубок с внешней атмосферой во избежание проскока пузырьков воздуха в капилляр, что исказит результаты измерений.



Затем предварительно подготовленным секундомером измеряют время истечения раствора, т.е. время прохождения мениска между рисками *a* и *б*.

Манипуляции и замеры по п. 3.2 повторяют не менее 5 раз. Значения замеров записывают. Приемлемыми следует считать результаты со сходимостью  $\pm 0,2$  с.

3.3. Пипеткой на 5 мл, на широкий конец которой надеты короткая резиновая трубка и шприц, отбирают из резервуара 1 вискозиметра точно 5 мл раствора. Другой пипеткой в вискозиметр добавляют точно 5 мл растворителя, снижая тем самым концентрацию раствора полимера.

Соединив шприц с трубкой 7, и зажав изгиб трубки 8, плавно продувают воздух из шприца через U-образное колено и резервуар, тем самым перемешивая раствор для выравнивания концентрации по всему объему. Не следует допускать пенообразования. Выполняют не менее 5 продувок.

Полученный в резервуаре 1 раствор термостатируют не менее 5 мин. и выполняют операции по п. 3.2.

3.4. Затем все процедуры по п.п. 3.3 и 3.2 выполняют ещё не менее 3-х раз (т.е. количество концентраций, для которых выполняют измерения, должно быть не менее 5). Отбор раствора и добавление растворителя выполняют разными пипетками! После этого вискозиметр освобождают от раствора, тщательно промывают сначала обычным, а затем – фильтрованным растворителем, и устанавливают в соответствии с п.2.

**Внимание!** При выполнении процедур по п. 3.4 следят за тем, чтобы жидкость не попала в трубки 7 и 8, что приведет к искажению результатов. В противном случае жидкость из трубок нужно удалить.

3.5. В вискозиметр заливают 20–25 мл фильтрованного растворителя, выдерживают не менее 5 мин. и повторяют процедуры по п. 3.2, определяя время истечения чистого растворителя.

### **Обработка результатов**

Для каждой концентрации раствора и дистиллированной воды находят время истечения как среднее арифметическое произведенных замеров, отбросив явно выпадающие значения.

По средним значениям времен истечения для каждой концентрации полимера рассчитывают приведенную вязкость:

$$\eta_{\text{пр}i} = \left( \frac{\tau_{\text{р}i}}{\tau_0} - 1 \right) \frac{1}{C_i}, \quad (23)$$

где  $\eta_{\text{пр}i}$  – приведённая вязкость *i*-го раствора, дл/г;  $\tau_{\text{р}i}$  – время истечения *i*-го раствора;  $\tau_0$  – время истечения растворителя;  $C_i$  – концентрация *i*-го раствора, г/дл.

Строят графическую зависимость  $\eta_{\text{пр}i}$  от  $C_i$ , усредняя её прямой линией (это лучше выполнить с помощью программ Excel, Maple или Mathcad). По ординате прямой, соответствующей  $C_i = 0$  находят величину характеристической вязкости  $[\eta]$ , где

$$[\eta] = \lim_{C_i \rightarrow 0} \eta_{\text{пр}i}. \quad (24)$$

Средневязкостную молекулярную массу  $\bar{M}_\eta$  линейных полимеров определяют с помощью эмпирического уравнения Марка-Куна-Хувинка

$$[\eta] = K \bar{M}_\eta^\alpha, \quad (25)$$

где  $K$  и  $\alpha$  – константы, характеризующие систему полимер – растворитель в конкретных условиях. Некоторые значения констант, взятые из справочной литературы, приведены в Приложении.

Подставив  $[\eta]$ ,  $K$  и  $\alpha$  в (3), находят значение  $\bar{M}_\eta$ .

### Вопросы

1. Описать устройство вискозиметра Уббелоде, сравнить с конструкцией вискозиметра Оствальда и дать аргументированную оценку преимуществ и недостатков.

2. Чем отличаются разбавленные и концентрированные растворы полимеров?

3. Какими несистемными величинами и единицами измерений характеризуют вязкость при исследовании разбавленных растворов полимеров, как их определяют?

4. Что такое характеристическая вязкость, какой ее физический смысл и чем обусловлена необходимость ее введения при исследовании растворов полимеров?

5. Что характеризуют константы в уравнении Марка-Куна-Хувинка, от чего они зависят и какие значения принимают?

6. При каких условиях использование вискозиметров истечения правомерно и чем обусловлена правомерность определения вязкости разбавленных растворов полимеров по времени истечения?

7. Какие методы определения молекулярной массы полимеров известны?

Литература [1–2, 6-7, 10– 12, 14].

### Приложение

#### Некоторые значения констант в уравнении (25)

Полимер	Растворитель	$\bar{M} \cdot 10^{-3}$	$t, ^\circ\text{C}$	$K \cdot 10^4$	$\alpha$
Поливиниловый спирт	Вода	8,5–1700	25	5,93	0,65
Полиоксиэтилен	Вода	100-1000	35	0,64	0,85
			30	1,25	0,78
	0,45 М $\text{K}_2\text{SO}_4$	-	35	13,00	0,50
	0,35 М $\text{MgSO}_4$	-	45	10,00	0,51
Стиромаль	Ацетон	-	30	0,87	0,74

## Лабораторная работа 14

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ИОНОГЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

#### Цель

Закрепить навыки вискозиметрических исследований растворов полимеров. Ознакомиться с аномалиями вискозиметрического поведения водных растворов ионогенных полимеров – полиэлектролитов.

#### Реактивы.

Ионогенный полимер – полиэлектролит (полиакриловая кислота, поли(диметилдиаллиламмоний) хлорид или другие полимерные четвертичные аммониевые соли, натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы и др.) – 2–3 г;

Остальные реактивы, материалы, посуда, инструменты, приборы, оборудование – те же, что и в ЛР13.

#### Общие замечания

В отличие от неионогенных полимеров, растворы полиэлектролитов характеризуются нелинейной зависимостью приведенной вязкости от концентрации с четко выраженным максимумом в области малых концентраций. Для придания этой зависимости линейного вида, как в случае неионогенных полимеров, эксперимент следует проводить в условиях, обеспечивающих постоянство степени диссоциации при изменении концентрации, например при постоянной ионной силе или рН растворов. Но в этом случае характеристическая вязкость зависит от величины значений последних. Поэтому для характеристики поведения макромолекул полиэлектролитов необходимо иметь несколько значений  $[\eta]$ , по меньшей мере, два крайних: в условиях полной диссоциации, и в условиях полного подавления диссоциации макромолекул полиэлектролита.

В практике исследования полиэлектролитов используют эмпирические уравнения, графическая интерпретация которых позволяет найти характеристические вязкости полностью ионизированного и неионизированного полиэлектролита.

Например, уравнение Фуосса

$$\eta_{\text{пр}} = \frac{A}{1 + B\sqrt{C}}, \quad (26)$$

где  $A$  – мера эффективного объема макромолекулы, пропорциональная молекулярной массе;  $B/A$  – мера величины взаимодействия полииона с противоионами, позволяет путем его графической интерпретации найти  $[\eta]_0$  – вязкость полиэлектролита при концентрации раствора, стремящейся к 0, т. е. при максимальной степени ионизации макромолекул, и, следовательно, при максимальном гидродинамическом объеме макромолекулы.

Уравнение Либерти-Стивала

$$\eta_{\text{пр}} = [\eta]_{\infty}(1 + KC^{-0,5}), \quad (27)$$

где  $K$  – мера электростатических взаимодействий, позволяет найти  $[\eta]_{\infty}$  – характеристическую вязкость раствора при концентрации, стремящейся в бесконечность, или при бесконечно большой ионной силе раствора, при которой диссоциация макромолекул полностью подавлена и они принимают невозмущенные конформации.

Величина

$$\alpha = \sqrt[3]{\frac{[\eta]_0}{[\eta]_{\infty}}} \quad (28)$$

является количественной мерой изменения линейных размеров клубков полиэлектролитных макромолекул при переходе из невозмущенного в максимально развернутое состояние. Этот показатель называют коэффициент набухания клубка макромолекулы.

### **Порядок выполнения работы**

Методика выполнения работы аналогична методике к ЛР 13.

### **Обработка результатов**

Расчёт приведённой вязкости для каждой концентрации раствора исследуемого ионогенного полимера и построение зависимости  $\eta_{\text{пр}} - C$  выполняют в соответствии с указаниями к Лабораторной работе №4.

По экспериментальным данным строят графические зависимости, описываемые уравнениями (5.1) и (5.2), преобразованные для удобства в линейные уравнения:

- уравнение Фуосса

$$\frac{1}{\eta_{\text{пр}}} = \frac{1}{[\eta]_0} + \frac{B}{A}\sqrt{C}; \quad (29)$$

- уравнение Либerti-Стивалла

$$\eta_{\text{пр}} = [\eta]_{\infty} + K [\eta]_{\infty} \frac{1}{\sqrt{C}}. \quad (30)$$

Как следует из (29) и (30),  $[\eta]_0$  определяют по графической зависимости  $1/[\eta]_{\text{пр}} - \sqrt{C}$  как величину, обратную значению ординаты при  $\sqrt{C} = 0$ , а  $[\eta]_{\infty}$  – по зависимости  $[\eta]_{\text{пр}} - 1/\sqrt{C}$  как величину, равную значению ординаты при  $1/\sqrt{C} = 0$ .

По найденным значениям характеристических вязкостей рассчитывают коэффициент набухания клубка полиэлектролитной макромолекулы.

В отчёте дать трактовку причинам наблюдаемых аномалий зависимости приведенной вязкости от концентрации раствора полиэлектролита.

### **Вопросы**

1. По каким признакам и как классифицируют ионогенные полимеры?
2. Какие известны основные методы синтеза ионогенных полимеров; примеры?

3. Каковы основные отличия вискозиметрического поведения полиэлектролитов и неионогенных полимеров?

4. Что такое эффект полиэлектролитного набухания, его причины?

5. Какие известны практические области и формы применения полиэлектролитов, примеры?

**Литература** [1, 11, 13, 16]

## Лабораторная работа 15

### ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗБАВЛЕННОГО РАСТВОРА ПОЛИАМФОЛИТА. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ТОЧКИ ЖЕЛАТИНА

#### **Цель**

Получить навыки потенциометрических исследований полиэлектролитов и представления о характере потенциометрической кривой полиамфолитов. На примере желатина изучить зависимость вискозиметрических характеристик от кислотности водных растворов амфолитов.

#### **Реактивы и материалы:**

желатин – 1,5–2,5 г;

вода дистиллированная – до 1 л;

0,1 N водный раствор сильной кислоты – 50 мл;

0,1 N водный раствор NaOH – 50 мл;

буферные растворы – не менее двух;

калька или часовое стекло – 1 шт.;

#### **Посуда и инструменты:**

колба мерная на 100 – 200 мл ;

бюретка на 25 мл – 2 шт.;

пипетка на 20 мл;

пипетка на 10 мл;

пипетка на 5 мл;

воронка стеклянная с узким носиком;

воронка Шотта с крупнопористым фильтром;

стакан или конус на 100 мл

ячейка для потенциометрических измерений;

вискозиметр Уббелодде с диаметром капилляра 0,5–0,8 мм;

шпатель;

груша резиновая;

шприц на 20 мл с резиновым патрубком – 1 шт.

#### **Приборы и оборудование:**

водяная баня;  
электроплитка;  
весы аналитические с разновесами;  
секундомер;  
иономер ЭВ-74;  
электрод измерительный стеклянный;  
электрод сравнения хлорсеребряный.

### Порядок выполнения работы

Лабораторная работа условно делится на две независимые части:

- построение потенциметрической кривой водного раствора желатина;
- определение изоэлектрической точки вискозиметрическим методом.

### 1. Описание установки

Установка (рис. 10) состоит из двух модулей: титрования и вискозиметрии.

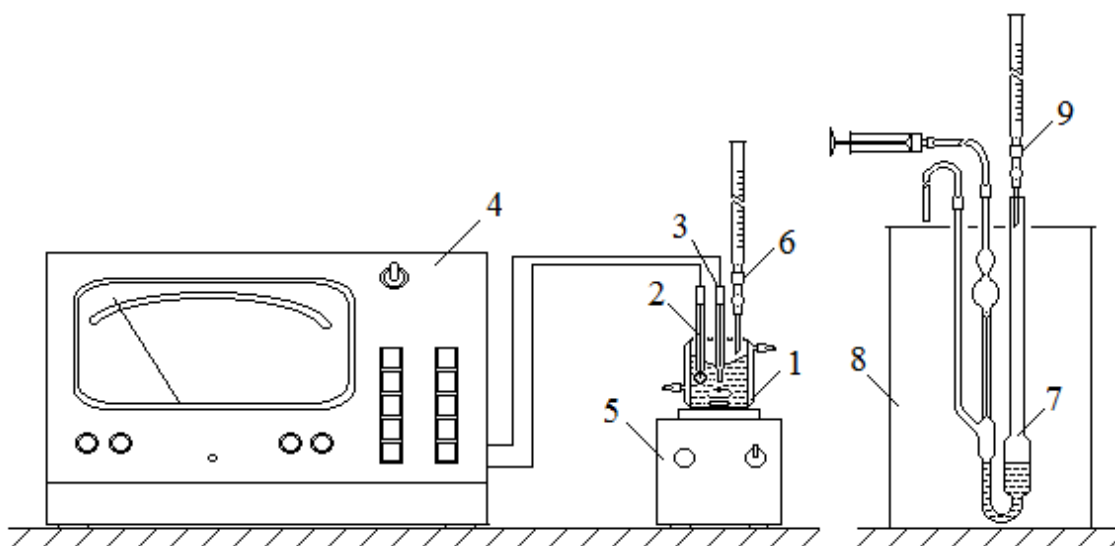


Рис. 10. Установка для потенциметрического титрования и определения изоэлектрической точки полиамфолита

Первый модуль предназначен для снятия потенциметрической кривой водного раствора желатина и нахождения зависимости значения рН от количества добавленного титранта. Он состоит из ячейки 1 с закрепленными электродами: измерительным – стеклянным 2 и сравнения – хлорсеребряным 3. Электроды подключены к иономеру 4. Ячейка установлена на магнитной мешалке 5. В ячейку введен носик бюретки 6.

Второй модуль предназначен для определения изоэлектрической точки вискозиметрическим методом. Он состоит из вискозиметра Уббелоде 7 и термостатируемой емкости 8 (изображена на рисунке без оснастки, которая описана в ЛР 13, там же подробно описана конструкция и оснастка вискозиметра). Над широкой трубкой вискозиметра установлена бюретка 9.

### 2. Подготовка к выполнению эксперимента

2.1. Ионномер необходимо включить за 30 мин. до начала измерений, а также настроить по буферным растворам в соответствии с руководством по эксплуатации.

**Внимание!** Все манипуляции с установкой, сопровождаемые размыканием измерительной цепи, следует производить при утопленной кнопке термокомпенсации (черная нижняя кнопка в правом ряду с обозначением « $t^{\circ}$ ») во избежание выхода из строя усилителя прибора.

2.2. Готовят водный раствор желатина с концентрацией 1 г/дл. При этом следуют указаниям, изложенным в описании к ЛР 13. Для растворения желатина достаточно температуры в бане 40 °С.

2.3. Для дальнейшей работы с помощью воронки Шотта следует отфильтровать 70–80 мл раствора.

2.4. Собирают модуль для титрования

### **3. Выполнение эксперимента**

#### **3.1. Построение потенциометрической кривой**

С помощью пипетки на 20 мл в ячейку заливают точно 40 мл раствора, и туда же с помощью пипетки на 10 мл добавляют точно 10 мл 0,1 N водного раствора сильной кислоты.

Смесь титруют 0,1 N водным раствором NaOH. Значения рН измеряют в соответствии с руководством по эксплуатации прибора. До рН 2,5–3 добавляют по 0,5 мл титранта, до рН 3,5 – по 0,25 мл, и далее – по 0,2 мл. Каждое измеренное значение записывают. Титрование прекращают, когда после добавления 0,5 мл титранта значение рН изменяется не более чем на 0,1–0,15. Как правило, это имеет место после рН 11,5–12.

Затем титруют холостую пробу, в которой вместо раствора желатина используют идентичное количество дистиллированной воды.

По результатам измерений строят зависимость рН от объёма титранта для раствора и холостой пробы (рис. 11). По кривой для раствора составляют градуировочную таблицу соответствия значений кислотности раствора количеству добавленного титранта. Значения выбирают в интервале рН 3–8 с шагом 0,5–1. При этом соответствующие значения объемов титранта нужно уменьшить в 2 раза (!).

#### **3.2. Определение изоэлектрической точки**

В вискозиметр, предварительно установленный в ёмкости, с помощью пипетки на 20 мл и резиновой груши заливают точно 20 мл раствора желатина, а с помощью пипетки на 5 мл – точно 5 мл 0,1 N водного раствора сильной кислоты.

В соответствии с градуировочной таблицей, к раствору в вискозиметре добавляют определенное количество 0,1 N водного раствора NaOH для создания требуемого значения рН. Все процедуры для гомогенизации и определения времени истечения раствора выполняют в соответствии с п. 3.2 ЛР 13. Время истечения раствора определяют для всех выбранных значений рН. Результаты записывают. Затем вискозиметр освобождают от раствора,

тщательно промывают и определяют время истечения дистиллированной воды при температуре проведения эксперимента.

### Обработка результатов

Для каждого значения рН находят среднее время истечения раствора желатина и рассчитывают значения приведённой вязкости раствора при разных рН:

$$\eta_{\text{пр}i} = \left( \frac{\tau_i}{\tau_0} - 1 \right) \frac{1}{C} \left( 1 + \frac{V_k + V_{\text{щ}i}}{V_G} \right), \quad (31)$$

где  $\eta_{\text{пр}i}$  – приведённая вязкость раствора при текущем значении рН, дл/г;  $\tau_i$  – время истечения раствора при текущем значении рН, с;  $\tau_0$  – время истечения воды, с;  $C$  – концентрация исходного раствора желатина, г/дл;  $V_k$  – объем добавленной в вискозиметр кислоты, мл;  $V_{\text{щ}i}$  – объем добавленной в вискозиметр щелочи для создания текущего значения рН;  $V_G$  – объем введенного в вискозиметр исходного раствора желатина, мл.

Строят графическую зависимость  $\eta_{\text{пр}i}$  от рН. Точку минимума на полученной графической зависимости проецируют на ось рН. Найденное таким образом значение показателя кислотности раствора соответствует изоэлектрической точке рI полиамфолита – желатина.

По результатам потенциометрического титрования полиамфолита и холостой пробы в условиях вышеописанного эксперимента можно качественно и количественно оценить содержание в полиэлектролите ионогенных групп основного и кислотного характера. Для этого используют уравнение Гендерсона-Гассельбаха:

$$\text{pK} = \text{pH} \pm \lg \frac{\alpha}{1 - \alpha}, \quad (32)$$

где рК – показатель ионизации ионогенных групп;  $\alpha$  – степень диссоциации полиэлектролита; знак «+» для поликислот, знак «-» для полиоснований. Не трудно показать, что вместо степени диссоциации в уравнении (32) можно использовать соответствующие значения объёмов титранта:

$$\frac{\alpha}{1 - \alpha} = \frac{V_i^0 - V_i}{V_i - V}, \quad (33)$$

где  $V_i^0$  и  $V_i$  – объёмы титранта, которым соответствуют одинаковые текущие значения рН соответственно в холостой пробе и растворе полиэлектролита;  $V$  – объём титранта, соответствующий началу снижения полной диссоциации, или достижению полной диссоциации ионогенных групп той или иной природы в макромолекулах полиэлектролита. Два значения  $V$  ( $V'$  и  $V''$  на рис. 11) необходимы для определения показателей ионизации основных и кислотных групп. Их находят соответственно на нижней и верхней ветвях потенциометрической кривой раствора по характерным изменениям кривизны, по сравнению с кривой холостой пробы. Нахождение характерных точек на потенциометрической кривой облегчает преобразование графической зависимости рН от  $V$  в дифференциальный вид –  $(\text{pH}_{i+1} - \text{pH}_i)/(V_{i+1} - V_i)$  от  $V$  (кривые 3 и 4 на рис. 11)



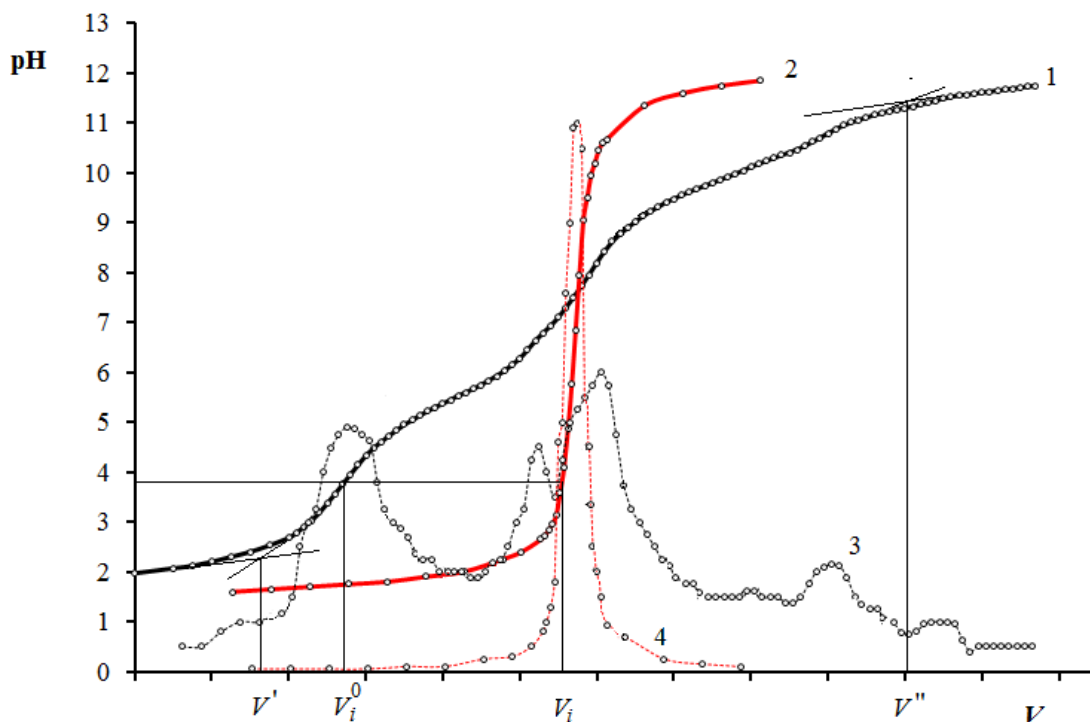


Рис. 11. Кривые потенциметрического титрования:  
 1 – анализируемого раствора; 2 – холостой пробы; 3, 4 – кривые титрования в дифференциальном виде соответственно анализируемого раствора и холостой пробы

Строят графическую зависимость pH от  $\lg \frac{V_i^0 - V_i}{V_i - V}$ , которая представляет собой ломаную линию (рис. 12). Экстраполяцией прямых участков на ось pH, пересекающей ось абсцисс в точке 0, находят значения рК для функциональных групп макромолекул полиэлектролита. Используя справочные данные, относят полученные на графической зависимости отдельные участки к конкретным функциональным группам, а сопоставив значения pH, соответствующие точкам перегиба на полулогарифмической зависимости, с соответствующими значениями  $V_i$  и на потенциметрической кривой, определяют мольную долю функциональных групп как  $\frac{V_{i+1} - V_i}{|V'' - V'|}$

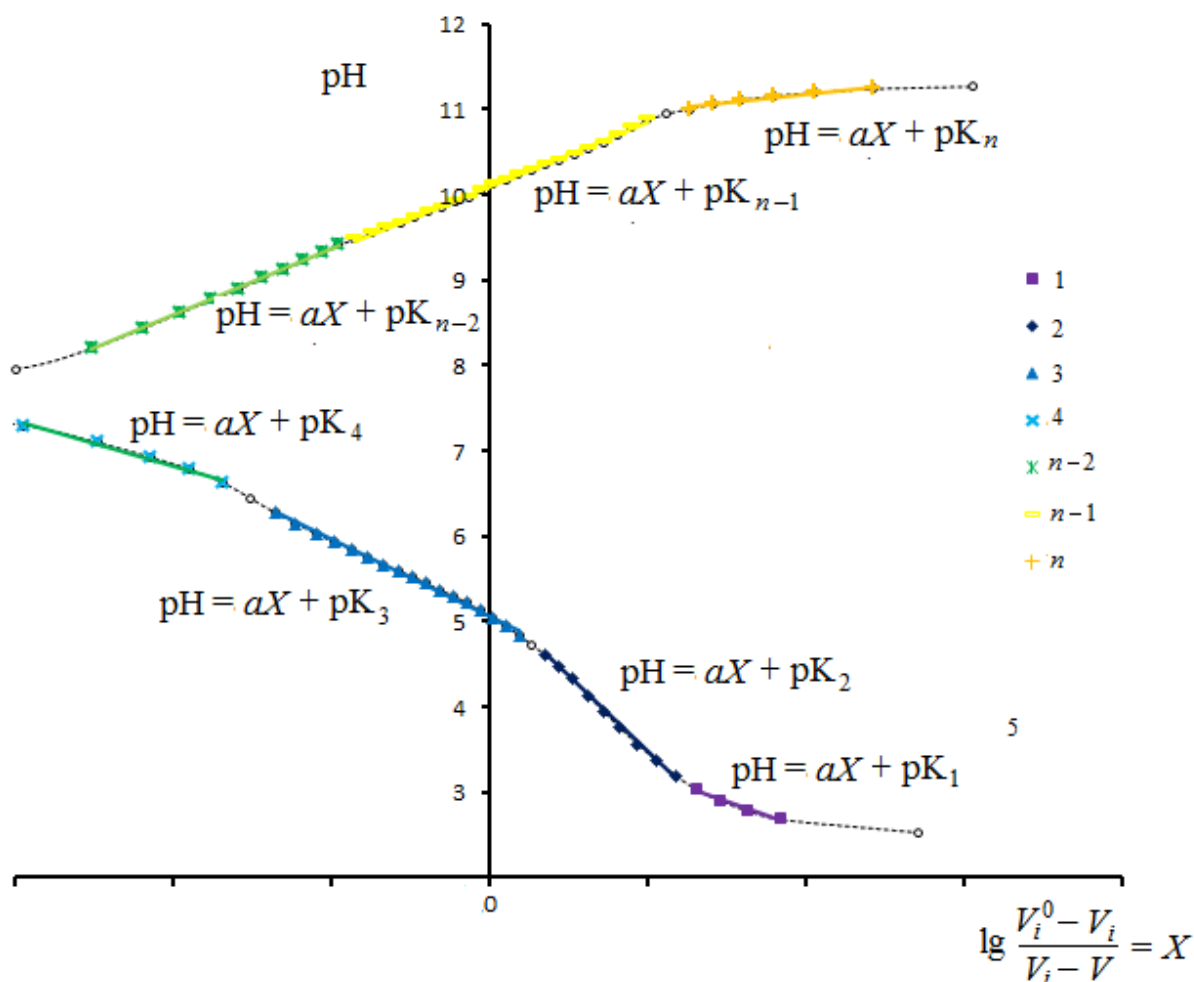


Рис. 12. К определению значений  $\text{pK}$  функциональных групп полиамфолита

### Вопросы

1. Что такое полиэлектролитное набухание полимера и чем оно обусловлено?
2. В чем заключаются особенности вискозиметрического поведения растворов полиамфолитов в зависимости от величины  $\text{pH}$ ?
3. Что такое изоэлектрическая точка полиамфолитов и чем она обусловлена?
4. Какой известен прямой метод определения  $\text{pI}$  и на чем он основан?
5. Чем обусловлена корректность определения  $\text{pI}$  вискозиметрическим методом?
6. Какие причины обуславливают наличие трех экстремумов на кривой зависимости вязкости от  $\text{pH}$  раствора желатина?
7. Предложить способы получения синтетических полиамфолитов.

**Литература** [1, 9, 11, 13, 16].

## СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Варлан, К.Є. Хімія і фізика високомолекулярних сполук: навч. посібн. [Ел. ресурс] / К.Є. Варлан. – Д.: ДНУ-ХХТ, 2015 – 205 с.
2. Геллер, Б.Э. Практическое руководство по физикохимии волокнообразующих полимеров: Учебное пособие для вузов [Текст] – М.: Химия, 1996. – 432 с.
3. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена / Перевод с нем. [Текст] – М.: Изд-во иностранной лит., 1962. – 492 с.
4. Гетьманчук, Ю.П. Хімія та технологія полімерів. Підручник [Текст] / Ю.П. Гетьманчук, М.М. Братичак. – Львів: Вид. «Бескід Біт», 2006. – 496 с.
5. Григорьев, А.П. Лабораторный практикум по технологии пластических масс: Учеб. пособие для химико-технолог. вузов [Текст] / А.П. Григорьев, О.Я. Федотова. – М.: Высш. шк., 1986. – 495 с.
6. Кочнев, А.М. Физикохимия полимеров [Эл. ресурс] / А.М. Кочнев, А.Е. Заикин, С.С. Галибеев и др. – Казань: Изд-во «Фэн», 2003. – 512 с.
7. Кравцов, В.С. Хімія і фізика високомолекулярних сполук. Навч. посібн. [Текст] / В.С. Кравцов, О.В. Кравцов, М.В. Бурмістр. – Д.: УДХТУ, 2002. – 560 с.
8. Лебедев, К.Б. Иониты в цветной металлургии [Текст] / К.Б. Лебедев, Е.И. Казанцев, В.М. Розманов и др. – М.: Металлургия, 1975. – 352 с.
9. Практикум по химии и физике полимеров: Учеб. изд. [Эл. ресурс] / Н.И. Аввакумова, Л.А. Бударина, С.М. Дивгун и др. – Под ред. В.Ф. Куренкова. М.: Химия, 1990. – 304 с.
10. Рабек, Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. – В 2-х частях. – Пер. с англ. [Текст] – М.: Мир, 1983.
11. Семчиков, Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: Учеб. для вузов [Текст] / Ю.Д. Семчиков. – Нижн. Новгород: Изд-во НГУ им. Н.И. Лобачевского, 2003. – 368 с.
12. Тагер, А.А. Физико-химия полимеров. – Изд. 4-е, перераб. и дополн. [Текст] / А.А. Тагер – М.: Научный мир, 2007. – 576 с.
13. Тенфорд, Ч. Физическая химия полимеров. [Текст] / Ч. Тенфорд. – М.: Химия, 1965. – 772 с.
14. Тугов, И.И. Химия и физика полимеров: Учеб. пособие для вузов [Эл. ресурс] / И.И. Тугов, Г.И. Кострыкина. – М.: Химия, 1989. – 432 с.
15. Тюрина, Т.Г. Синтез и этерификация сополимеров стирола с малеиновым ангидридом [Текст] / Т.Г. Тюрина, В.В. Зайцева, А.В. Булавин и др. // Вопр. химии и химич. технол. – 2008. – №2. – С. 78–81.
16. Шур, А.М. Высокомолекулярные соединения: Учебник для ун-тов. – 3-е изд., перераб. и доп. [Текст] / А.М. Шур – М.: Высш. школа, 1981. – 656 с.